

Photodetector and the use of the same

Patent number: DE19808936
Publication date: 1999-09-16
Inventor: WINDHAB NORBERT (DE); HOPPE HANS-ULRICH (DE); LUPO DONALD (DE)
Applicant: AVENTIS RES & TECH GMBH & CO (DE)
Classification:
- **international:** H01L31/0256; G01N33/577; G01N33/68; G01N33/74; C07D521/00; C07C13/12; H01L51/30; H01L51/20; H01L27/146; G01N33/483; G01N33/50; G01N33/535; C07C25/22; C07C211/55; C07C217/84; G01N33/58; G01N21/62; G01N21/76; G03G5/04
- **europaean:** C07C17/12; H01L51/20C4B; H01L51/30H; H01L51/30H4; H01L51/30H6; H01L51/30H8; H01L51/30H8B; H01L51/30H8D
Application number: DE19981008936 19980303
Priority number(s): DE19981008936 19980303

Also published as:

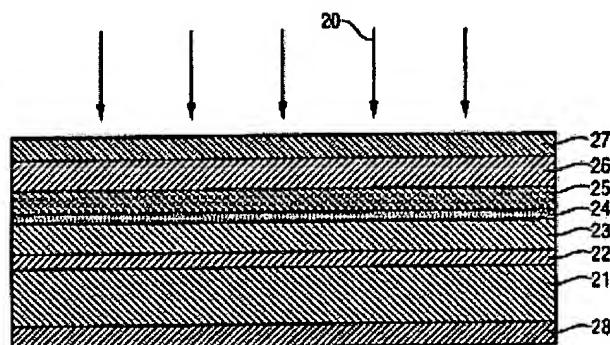
WO9945595 (A3)
WO9945595 (A2)
EP1060523 (A3)
EP1060523 (A2)
US6664071 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract of DE19808936

The invention relates to a device for detecting electromagnetic radiation, characterised in that it has i) a photoactive layer consisting of a semiconductor with a band gap of over 2.5 eV, ii) a dye which is applied to the semiconductor and iii) a charge transfer layer containing a hole conductor material, said hole conductor material being preferably solid and amorphous.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 08 936 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 08 936.8
㉔ Anmeldetag: 3. 3. 98
㉕ Offenlegungstag: 16. 9. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
H 01 L 31/0256
H 01 L 51/30
H 01 L 51/20
H 01 L 27/146
G 01 N 33/483
G 01 N 33/50
G 01 N 33/535
G 01 N 33/58
G 01 N 21/62
G 01 N 21/76
G 03 G 5/04

DE 198 08 936 A 1

// G01N 33/577,33/68, 33/74,C07D 521/00, C07C 13/12,25/22, 211/55,217/84

⑦ Anmelder:
Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

⑦ Erfinder:
Windhab, Norbert, Dr., 65795 Hattersheim, DE;
Hoppe, Hans-Ulrich, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Lupo,
Donald, Dr., 60316 Frankfurt, DE

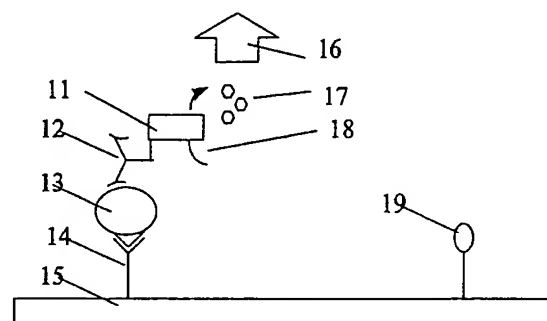
⑥ Entgegenhaltungen:
DE 1 95 33 850 A1
DE 43 06 407 A1
EP 1 060 523

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Photodetektor und seine Verwendung

⑤7 Vorrichtung zur Detektion elektromagnetischer Strahlung, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung
(i) eine photoaktive Schicht aus einem Halbleiter mit einer Bandlücke über 2,5 eV,
(ii) einen Farbstoff, der auf den Halbleiter aufgebracht wird, und
(iii) eine Ladungstransportschicht, die ein Lochleitermaterial enthält, wobei das Lochleitermaterial vorzugsweise fest und amorph ist, aufweist.



DE 198 08 936 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf einen optoelektronischen Detektor zur qualitativen und quantitativen Bestimmung elektromagnetischer Strahlung, insbesondere sichtbarer Strahlung. Sie bezieht sich ferner auf eine strukturierte Matrix optoelektronischer Detektoren, auf Anordnungen zur optischen Datenspeicherung und -lesung sowie auf Sensorelemente und Anordnungen für die Immunodiagnostik und die DNA-Analyse.

Die Erfindung betrifft im speziellen einen Photodetektor, bzw. eine Matrix von Photodetektoren, deren besondere Anwendung im Bereich der Detektion von markierten oder nicht markierten chemischen Substanzen zur quantitativen oder qualitativen Diagnostik, zur Qualitätssicherung oder zur chemischen Analytik liegt.

Solche Detektoren kommen vorzugsweise dort zum Einsatz, wo das Auftreten, die Intensität und die Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung, insbesondere sichtbare und nahe Infrarot-Strahlung, ermittelt werden soll, wobei die Strahlung vorzugsweise eine Wellenlänge im Bereich zwischen 400 und 1000 nm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 700 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 450 und 700 nm, hat.

Typische Detektoren für sichtbare Strahlung sind Photodioden aus Si oder Ge, Photoleitfähigkeitsdetektoren aus CdS oder CdSe sowie Vakuum-Photodioden und Photomultiplier. Solche Detektoren und deren Verwendung werden in "Building Scientific Instruments", (J. Moore, C. Davis und M. Coplan, London: Addison-Wesley, 1983) beschrieben.

Eine spezielle Anwendung ist die spezifische Detektion von biologisch relevanten Molekülen durch sogenannte "molekulare Erkennungsreaktionen" wie Immuno-Diagnostik oder Gen-Sondentechniken. Diese Verfahren sind dem Fachmann bekannt (Lit C. Kessler (Ed.) Nonradioactive Labeling and Detection of Biomolecules, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1192): Dazu gehören besonders:

Immunoassays (Bestimmung von Metaboliten, Hormonen, DNA, Proteinen, Viren, Umweltgiften usw.), DNA-Fingerprinting, DNA-Sequenzierung, Nukleinsäuren-Hybridisierungs-Assay; Northern blotting, Reporter Gene Assay, Southern Blotting, Western Blotting, Peptid- oder Allergen-Arrays, kombinatorische Arrays (Arrays sind Felder bzw. Matrizen oder Raster) und die Untersuchung von Gewebeproben, Mikroschnitten, sowie an Oberfläche, Zellorganelle oder im Zellinnern direkt (Farbstoff) oder indirekt (z. B. Farbstoffkonjugate mit Antikörpern) eingefärbte oder immobilisierte lebende Zellen ("Zellrasen") oder Zellbestandteile.

In einem einfachen, speziellen Beispiel wird dazu ein dem zu erkennenden Molekül komplementäres (also spezifisch haftendes) Molekül (etwa ein Antikörper, ein Antigen, ein Anti-Antikörper, oder ein Fragment der genannten) durch Chemilumineszenz-Substrate oder Chemilumineszenzkatalysatoren (z. B. Enzyme) chemisch markiert. Diese Markierungen können zur Verstärkung des Signals benutzt werden, da z. B. Enzymreaktionen durch hohen Umsatz ein vielfaches an Photonen pro gebundenem Enzym bzw. gebundenem Molekül liefern können.

Andere Verfahren nützen Substrate, die sich in einer Farbreaktion äußern, das heißt, die sich durch die spezifische Absorption eines Lichtstrahls durch Abschattung am Detektor messen lassen.

Abb. 1 beschreibt ein Beispielschema eines selektiven Immuno-Tests in "Sandwich"-Anordnung. Das lösliche Antigen (13) bindet selektiv am immobilisierten Antikörper I (14), ein löslicher Antikörper II (12) ist spezifisch für dasselbe Antigen und ist an ein Enzym (11) gebunden. Die Produkte (17) der vom Enzym katalysierten Reaktion (18) kann durch den hier beschriebenen Detektor direkt (Chemilumineszenz) oder indirekt (Fluoreszenz, Szintillation-Proximität, colorimetrische Abschattung) nachgewiesen werden (16). Bei ortsauflösendem Detektor können gleichzeitig weitere Tests mit derselben Probe geführt werden, wie etwa Antikörper III (19), der im Beispiel kein selektiv an ihn bindendes Antigen gebunden hat. Andere (speziell ELISA-)Tests mit und ohne Immobilisierungstechniken sind denkbar. (Vgl. auch A. M. Campbell "Monoclonal antibody and immunosensor technology", Elsevier, Amsterdam, 1991).

Fluoreszenzchromophore, die durch Anregung Licht einer anderen Wellenlänge emittieren, und radioaktive Marker, die im sogenannten Szintillations-Proximitäts-Assay im Bindungsfall ein radioaktives Label in molekulare Nähe eines Szintillations-Farbstoffes bringt, gehören mit zu den empfindlichsten Methoden, da die Energie, die am Detektor das Signal erzeugt, nicht identisch mit der Anregungsenergie ist. Alle diese Methoden emittieren Licht einer sehr genau definierten Wellenlänge.

Wird lokalisiert ein Molekül erkannt, erfolgt der qualitative und/oder quantitative Nachweis durch Messung der Licht-Absorption oder -Emission. Die Nachweisgrenzen für solche Systeme liegen im molekularen Bereich; oft ist eine große Dynamik, d. h. eine quantitative Aussage über viele Größenordnungen der Analysat-Konzentrationen nötig. Für die Analyse von Gewebeproben oder Blottingtechniken und für die Analyse von Elektrophoresegelele, sowie für jede Miniaturisierung und Parallelisierung eines Analysegerätes ist eine Ortsauflösung in beliebig strukturierbarer Anordnung besonders wünschenswert. Diese Anforderungen erfüllt der hier beschriebene Detektor in ganz besonderem Maß (Bullock, Petrusz, Techniques in Immunochemistry, Acad. Press 1982).

Die handelsüblichen Geräte sind groß, teuer oder nicht als "Feld-Instrumentierung" geeignet. Sie nützen aufwendige Photomultiplier oder gekühlte Vakuum- oder CCD-Kameras. Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform für die diagnostische Anwendung ist ein tragbares oder an herkömmliche Personal-Computerstationen anschließbares Diagnosesystem. Bezüglich der Gefahr von Querkontamination bei Analyserobotern empfiehlt sich der Einweg-Detektor-Analyse-Kit. In Hinblick auf die sehr sensiblen Diagnose-Proben, die wegen Haltbarkeitsproblemen, Kontaminationsgefahr und Probenmengenbegrenzung grundsätzlich eine schnelle direkte Analyse am Ort der Entnahme fordern, muß miniaturisiert werden.

Die Miniaturisierung der bekannten optischen Verfahren stößt aber an Machbarkeitsgrenzen (Vgl. A. M. Campbell "Monoclonal antibody and immunosensor technology", Elsevier, Amsterdam, 1991).

Lediglich eine begrenzte Zahl halbquantitativer, handlicher Testsysteme sind bekannt, die etwa nach Farbreaktionen direkt in einer Farbskala eine solche "Feld-Analyse" ohne weiteren technischen Aufwand erlauben.

In US Patent 5 384 764 wird eine Einrichtung für optische Datenspeicherung beschrieben, die ein Speichermedium enthält, in das durch Schreiben durch eine Lichtquelle Löcher gebrannt werden können, die später als Information ausgelesen werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abbildung eine Matrix aus Microlinsen in räumlicher Nähe des Speichermediums positioniert wird. Details zu einer Detektormatrix oder eine Lehre zur preiswerten Herstellung eines inte-

grierten Bauelements sind in der Erfindung allerdings nicht enthalten.

In der Zeitschrift c't, Ausgabe 03/98, S. 18, wird ein Bauelement für optische Datenspeicherung beschrieben, das aus einer lichterzeugenden Schicht aus einem Polymer, einer schaltbaren Speicherschicht aus einem Protein und einer Detektorschicht aus einem zweiten Polymer sowie einem Netzwerk aus gekreuzten Elektroden besteht. Durch die Elektrolumineszenz eines durch die Kreuzung zweier Elektroden definierten Pixels kann die Farbe der Proteinschicht geschaltet werden, so daß bei Ablesen desselben Pixels die Intensität des Lichts, das in das entsprechende Photodetektorpixel ein-
dringt, verändert wird.

Für Anwendungen in der Sensorik, der Diagnostik und der DNA-Analyse sowie in der optischen Datenspeicherung ist es vorteilhaft, wenn eine Matrix aus kleinen Photodetektoren hergestellt werden kann. Vakuum-Photodioden und Photomultiplier können eine hohe Empfindlichkeit aufweisen, sind allerdings ungeeignet für die Herstellung von Matrizen aus vielen kleinen Detektoren. Herkömmliche Festkörperphotodetektoren können zu Matrizen verarbeitet werden, und Photodioden-Arrays und CCD-Kameras sind bekannt. Allerdings sind diese Produkte zu teuer für viele der obenbeschriebenen Anwendungen, vor allem für Einwegelemente. Polymere Detektoren, wie sie in c't beschrieben werden, können preiswert hergestellt werden, aber deren Empfindlichkeit ist begrenzt; ferner sind die Möglichkeiten, die Absorptionswellenlänge zu bestimmen, in solchen Detektoren begrenzt.

Es besteht daher die Notwendigkeit, Detektoren zu entwickeln, die sich bei geringen Kosten als Matrix herstellen lassen, und die sich für maximale Empfindlichkeit in verschiedenen Wellenlängenbereichen optimieren lassen.

In der DE-A 43 06 407 ist ein Detektor zur Überprüfung des Wellenlängenbereichs von elektromagnetischer Strahlung beschrieben, der eine photoaktive Schicht aufweist, die aus Titandioxid mit einer hohen Porosität gefertigt ist. In die photoaktive Schicht sind ein flüssiger Elektrolyt als Ladungstransportmedium und ein Farbstoff eingebettet, wobei der Farbstoff so gewählt ist, daß er von elektromagnetischer Strahlung einer definierten Wellenlänge angeregt werden kann.

Die Verwendung einer Elektrolytflüssigkeit ist jedoch grundsätzlich von Nachteil, da sie Probleme, beispielsweise mit der Dichtigkeit der Zelle und Photokorrosion, mit sich bringt. Dieser Nachteil wird besonders gravierend, wenn eine Matrix aus kleinen, voneinander getrennten Photodetektoren zu einem geringen Preis hergestellt werden soll.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen Detektor bereitzustellen, mit dem das Auftreten und die Wellenlänge von elektromagnetischer Strahlung auf einfache Weise und zudem quantitativ bestimmt werden kann.

In der PCT/EP96/03944 ist eine photovoltaische Zelle beschrieben, die ein Lochleitermaterial enthält. In einer besonderen Ausführung der Zelle enthält sie eine photoaktive Schicht, die aus einem Halbleiter mit einer hohen Bandlücke, vorzugsweise über 2.5 bzw. 3 eV, mit einer hohen Porosität gefertigt ist, in der ein fester amorpher Lochleiter als Ladungstransportmedium und ein Farbstoff als lichtabsorbierendes Element eingebettet sind. Solche photovoltaischen Zellen sind für die Erzeugung elektrischer Energie aus Licht bei relativ hoher Intensität geeignet, werden aber nicht für den Nachweis von Strahlung geringer Intensität eingesetzt.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich auch Photodetektoren mit einem festen amorphen Lochleitermaterial als Ladungstransportschicht herstellen lassen. Solche Photodetektoren sind besonders vorteilhaft, wenn sie eine photoaktive Schicht aufweisen, die aus mindestens einem Halbleiter mit einer hohen Bandlücke, vorzugsweise über 2.5 bzw. 3 eV, mit einer hohen Porosität gefertigt ist, in der ein fester amorpher Lochleiter als Ladungstransportmedium und ein Farbstoff als lichtabsorbierendes Element eingebettet sind, wobei der Farbstoff so gewählt ist, daß er von elektromagnetischer Strahlung einer definierten Wellenlänge angeregt werden kann.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein optoelektronischer Strahlungsdetektor, gekennzeichnet durch eine photoaktive Schicht, die aus mindestens einem Halbleiter mit einer hohen Bandlücke, vorzugsweise über 3 eV, mit einer hohen Porosität gefertigt ist, in der ein fester amorpher Lochleiter als Ladungstransportmedium und ein Farbstoff als lichtabsorbierendes Element eingebettet sind. Besonders bevorzugt sind solche Detektoren, bei denen der Halbleiter ein Metalloxid ist, ganz besonders bevorzugt solche, die Titanoxid enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Matrix aus erfindungsgemäßen Photodetektoren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Element zur optischen Datenspeicherung, das eine Matrix aus erfindungsgemäßen Detektoren enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Sensorelemente, Immunoassay-Elemente und DNA-Analyse-Elemente, die eine erfindungsgemäße Detektormatrix enthalten sowie Sensor-, Immunoassay- und DNA-Analyse-Einrichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sensorelement, Immunoassay-Element oder DNA-Analyse-Element durch ein Lesegerät ausgelesen wird, das eine erfindungsgemäße Detektormatrix enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind deshalb mit dem speziellen Detektorsystem aufgebaute chemische Analysensysteme zur Umwelt-Qualitätsanalytik, vorzugsweise im Nahrungsmittelbereich, im Pflanzenschutz und ganz besonders bevorzugt in der human- und tiermedizinischen Diagnostik: Etwa als Immunoassays zur bevorzugten Bestimmung von Metaboliten, Hormonen, DNA, Proteinen, Viren, Umweltgiften, als Instrumente zur Durchführung von DNA-Fingerprinting, DNA-Sequenzierung, Nukleinsäure-Hybridisierungs-Assays, Northern blotting, Reporter Gene Assay, Southern Blotting, Western Blotting, Peptid- oder Allergen-Arrays und zur Untersuchung von Gewebeproben, Mikroschnitten, sowie an Oberfläche, Zellorganelle oder im Zellinnern direkt (Farbstoff) oder indirekt (z. B. Farbstoffkonjugate mit Antikörpern) eingefärbte oder immobilisierte lebende Zellen ("Zellrasen") oder Zellbestandteile. Solche Rastersysteme werden auch Biochips genannt.

Gegenstand der Erfindung sind analytische Systeme, in denen der Sensibilisator-Farbstoff auf das jeweilige System maßgeschneidert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Detektor, dessen Dynamik durch Wahl des geeigneten Meßmodus z. B. durch Messung der Photospannung angepaßt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein Detektorsystem mit Vorzug für die Analyse von Gewebeproben, für Blottingtechniken oder für die Analyse von Elektrophoresegelen, das durch Miniaturisierung und Parallelisierung Ortsauflösung erreicht und beliebig strukturierbar ist.

Gegenstand der Erfindung sind Analyse-Systeme der beschriebenen Art, die klein, handlich und kostengünstig als "Feld-Instrumentierung" geeignet sind und besonders bevorzugt an herkömmliche Personal-Computerstationen an-

schließbar sind.

Gegenstand der Erfindung sind ganz besonders Einweg-Detektor-Analyse-Kits nach dem beschriebenen Prinzip.

Noch weiter Gegenstand der Erfindung sind solche Elemente und Einrichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das zu messende optische Signal durch Chemilumineszenz erzeugt wird.

- 5 Gegenstand der Erfindung sind aber auch Elemente und Einrichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das zu messende optische Signal durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zustande kommt, wobei diese durch Anregung durch eine sich im Element oder in der Einrichtung befindende Lichtquelle, vorzugsweise eine planare Lichtquelle, besonders bevorzugt eine Leuchtfolie, ganz besonders bevorzugt eine Leuchtfolie, die eine organische oder polymere Verbindung als Leuchtmittel enthält, zustande kommen.

- 10 Mangels Elektrolyt treten bei dem erfindungsgemäßen Detektor beispielsweise keine Probleme mit der Photokorrosion auf. Mangels flüssiger Komponenten ist die Herstellung einer Matrix aus kleinen Photodetektoren unproblematisch. Da fast alle Herstellungsschritte mit Druckverfahren durchgeführt werden können, können teure photolithographische Schritte zur Herstellung einer Detektormatrix auf ein Minimum reduziert werden. Die Detektoren können durch Druckverfahren beinahe beliebig strukturiert werden, um sie auf die erwünschten zu messenden Geometrien der Lichtsignale zu optimieren. Sie können auf transparente oder reflektierende Substrate aufgebracht werden, ebenso wie auf starre oder sehr dünne, flexible Substrate. Photostrom und Photospannung treten schon bei niedrigen Lichtintensitäten auf und ermöglichen ein direktes Abmessen des Signals ohne externe Strom- und Spannungsversorgung; dies ermöglicht den Einsatz in Einweg-Sensoren, bei denen eine externe Versorgung zu teuer wäre.

- Durch Wahl des geeigneten Meßmodus, z. B. durch Messung der Photospannung, können Signale über viele Größenordnungen quantitativ nachgewiesen werden.

- 20 Der erfindungsgemäße Detektor zeigt eine breite Empfindlichkeit. Durch die gezielte Verwendung bestimmter Farbstoffe läßt sich das selektive Aktionsspektrum auf das jeweilige System maßschneidern. In Abb. 2 ist eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Detektors dargestellt (nicht maßstabsgetreu). Auf einen Träger 21 wird eine leitende Schicht 22 aufgebracht, die als Elektrode bzw. Kontakt dient und beispielsweise aus einem Metall wie Ti oder aus einem Metalloxid wie fluordotiertem Zinddioxid oder Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht. Auf der Schicht 22 ist ein Halbleiter 23 aufgebracht, der vorzugsweise eine Oberfläche mit einem Rauheitsfaktor > 1 aufweist. Auf der Oberfläche des Halbleiters befindet sich eine monomolekulare Schicht aus einem Sensibilisator-Farbstoff 24. Daran schließt sich eine Ladungstransportschicht 25 an, die erfindungsgemäß ein Lochleitmaterial enthält. Sie wird auf der einen Seite durch die Gegenelektrode 26 begrenzt, die beispielsweise aus einem leitfähigen Glas, leitfähig beschichtetem Kunststoff, aus Metall, einem transparenten leitenden Oxid (TCO) oder einem anderen leitfähigen, vorzugsweise strahlungsdurchlässigen Material, bestehen kann. Der Detektor kann oben und unten durch je eine isolierende Schicht 27 bzw. 28 abgeschlossen sein (Verkapselung).

- Er kann einen, in der Figur nicht gezeigten seitlichen Abschluß enthalten, beispielsweise einen Rahmen aus einem elektrisch isolierenden Material, wie Kunststoff oder Glas. Zumindest eine Seite des Detektors muß für die zu detektierende elektromagnetische Strahlung 20 durchlässig sein, so daß diese zu dem Farbstoff gelangen kann. Der erfindungsgemäße Detektor enthält darüber hinaus in der Figur nicht gezeigte Vorrichtungen zur Messung der auftretenden Spannungen, Ströme oder Leitfähigkeitsänderungen. Solche Vorrichtungen sind dem Fachmann bekannt.

- Abb. 3 zeigt eine andere bevorzugte Ausführung der Erfindung. Auf dem Träger 31 werden einzelne erfindungsgemäße Detektoren aufgebracht, die denselben Aufbau aufweisen wie der unstrukturierte Detektor in Abb. 2. Der erfindungsgemäße Detektor enthält darüber hinaus in der Figur nicht gezeigte Vorrichtungen zur Messung der auftretenden Spannungen, Ströme oder Leitfähigkeitsänderungen. Die Detektormatrix kann in ein System mit Abbildungsoptik eingebaut werden, um die Messung der räumlichen Verteilung der elektromagnetischen Strahlung zu erleichtern (die Bezugsziffern 32 bis 38 entsprechen den Ziffern 22 bis 28 in Abb. 2).

- Abb. 4 zeigt eine bevorzugte Ausführung einer Einrichtung für das optische Schreiben und Lesen von Daten. Auf einem Träger 41 ist eine Matrix aus Lichtquellen 42 z. B. Leuchtdioden, aufgebracht. Durch eine Abbildungsoptik 43, die z. B. ein Linsensystem, eine dünne Fresnellinse oder eine Microlinsensarray sein kann, wird das emittierte Licht aus den einzelnen Lichtquellen auf ein Datenspeichermedium 44 pixelweise abgebildet. Das Speichermedium kann folgende Materialien enthalten, ohne daß sich die Erfindung auf diese beschränkt eine einen photochromen Farbstoff enthaltende Schicht, ein biologisches Speichermolekül wie Bacteriorhodopsin, eine lichtabsorbierende Schicht, in die durch Absorption von Licht hoher Intensität ein Loch gebrannt werden kann. Durch Ansteuerung der Lichtquellen auf hohe Intensität können Daten beschrieben werden. Zum Auslesen der Daten werden die Lichtquellen bei niedriger Intensität betrieben. Je nach Schaltzustand des Speichermediums ist dieses für das emittierte Licht aus den Lichtquellen 42 transparent oder nicht transparent. Die Intensität des durch das Speichermedium transmittierten Lichts 40 wird pixelweise von den erfindungsgemäßen Detektoren 45 gemessen. Die Abbildungsoptik kann sich zwischen den Lichtquellen und dem Speichermedium, zwischen dem Speichermedium und den Detektoren oder auf beiden Seiten des Speichermediums befinden. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit kann der Detektorträger 46 mit einer reflektierenden Schicht versehen sein, die auch als Arbeitselektrode eingesetzt werden kann.

- Eine andere bevorzugte Ausführung der Erfindung für die optische Datenspeicherung ist in Abb. 5 gezeigt. In dieser Ausführung der Erfindung sind Lichtquellen 52, Speichermedium 53 und Detektor 54 räumlich so nah beieinander, daß die räumlich Nähe bewirkt, daß das emittierte und detektierte Licht 50 pixelweise gemessen wird und keine Abbildungsoptik notwendig ist, um Interferenz von benachbarten Pixeln zu vermeiden.

Eine bevorzugte Ausführung der Erfindung im Bereich der Sensorik, Analyse oder Diagnostik ist in Abb. 6 gezeigt. Auf Substrat 61 ist eine Matrix aus Erkennungselementen für spezifische Stoffe, Antigene, DNA usw. aufgebracht.

- Das Sensorelement wird einer Testlösung oder einem Testgas ausgesetzt. Die Erkennungselemente sind so markiert, daß, wenn die zu detektierende Substanz vorhanden ist, das entsprechende Pixel durch Chemilumineszenz leuchtet. Zwischen den Sensorpixeln und einer auf Substrat 65 aufgetragenen Matrix aus erfindungsgemäßen Detektoren kann sich, muß aber nicht, eine optische Einrichtung 63 befinden, die Abbildungsoptik und/oder Farbfilter enthalten kann. Die pixelweise Abbildung des emittierten Lichts 60 kann entweder durch eine Abbildungsoptik oder durch die räumliche Nähe

der emittierenden und detektierenden Pixel erreicht sein. Diese Sensormatrix kann mit Vorteil auch die Elemente 62 und 64, die den Elementen 52 und 54 in Abb. 5 entsprechen, sowie nicht gezeigte Filterelemente aufweisen.

Abb. 7 zeigt eine andere bevorzugte Ausführung der Erfindung für Anwendung in Sensorik, Analyse, molekulare Erkennung usw. Die auf einen lichtdurchlässigen Träger 72 aufgebrachte Matrix aus Erkennungselementen 73 ist so funktionalisiert, daß bei einer Erkennung entweder die Absorption des Lichts einer bestimmten Wellenlänge verändert wird oder eine Fluoreszenz oder Phosphoreszenz nach Anregung mit einer Lichtquelle stattfindet. Als Lichtquelle 70 für Absorptionsmessung oder Anregung der Lumineszenz dient eine flächige Lichtquelle 71, die aus einer Kombination aus Lichtquelle, z. B. Leuchtröhre oder LED, plus optische Streuplatte oder aus einem flächigen Emittor bestehen kann. Besonders bevorzugt werden Beleuchtungen, die auf Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Bauelementen basieren, weil sie zu einer kompakteren Bauweise des Sensor-Elements führen. Wegen der niedrigen Betriebsspannung und der besonders dünnen Bauweise werden flächige Lichtquellen, die organische oder polymere Verbindungen als Leuchtmittel enthalten, ganz besonders bevorzugt. Solche Bauelemente werden z. B. in Ber. Bunsen ges. Phys. Chem. 100, S. 1667-1677 (1996), J. Salbeck, "Electroluminescence with Organic Compounds" und den darin zitierten Referenzen beschrieben. Das transmittierte oder emittierte Licht 77 wird von der auf Träger 76 aufgebrachten Matrix 75 aus erfindungsgemäßen Detektoren gemessen. Zwischen den Sensorpixeln und der Matrix aus erfindungsgemäßen Detektoren kann sich, muß aber nicht, eine optische Einrichtung 74 befinden, die Abbildungsoptik und/oder Farbfilter enthalten kann.

Abb. 8 zeigt eine besonders einfache Ausführung der Erfindung für Anwendung in Sensorik, Analyse, molekulare Erkennung usw. Die Matrix aus Erkennungselementen 81 und die Matrix aus erfindungsgemäßen Detektoren 83 sind auf den gegenüberliegenden Seiten desselben dünnen lichtdurchlässigen Trägers 82 aufgebracht. Der Träger kann, muß aber nicht, optische Elemente wie Farbfilter und/oder Abbildungsoptik, z. B. Microlinsen oder eine Fresnellinse, enthalten.

Für Anwendungen, die eine Lichtquelle benötigen, kann wahlweise eine flächige Lichtquelle 84 Teil der Einrichtung sein; für Chemilumineszenz ist diese nicht notwendig. Das Licht 80 tritt aus dem Erkennungselement 81, das dem Träger gegenüber transparent sein muß, in und durch den Träger 82 und erreicht durch eine lichtdurchlässige Arbeitselektrode den entsprechenden erfindungsgemäßen Detektor 83.

Abb. 9 zeigt eine andere bevorzugte Ausführung der Erfindung für Anwendungen im Bereich der Sensorik, Diagnostik, Analyse usw. In einem kleinen Lesegerät 91, das eine ähnliche Größe wie ein tragbarer CD-Spieler, ein Diskettenlaufwerk bzw. ein PCMCIA-Lesegerät haben kann, ist die auf Träger 92 aufgebrachte Matrix 93 aus erfindungsgemäßen Detektoren eingebaut. Das Lesegerät kann, muß aber nicht, wahlweise auch eine optische Einrichtung 94 und/oder eine Anregungs- oder Absorptionslicht 98 emittierende flächige Lichtquelle 97 enthalten. Die auf Träger 95 aufgebrachte Matrix 96 aus Erkennungselementen wird nach Aussetzen der Testlösung bzw. dem Testgas in das Lesegerät eingeschoben, wo in derselben Weise wie oben beschrieben das Signal pixelweise von der Matrix 93 aus Detektoren gemessen wird. Das Gerät kann wahlweise nicht gezeigte Verbindungen zu einem Kleinrechner aufweisen, der die Ergebnisse analysiert und am Bildschirm darstellen oder ausdrucken kann. Es kann auch wahlweise nicht gezeigte interne Einrichtungen zur Analyse und Auslese der Ergebnisse beinhalten, z. B. Mikroprozessor und Anzeigen.

Abb. 10 zeigt als Beispiel drei verschiedene Detektionsprinzipien, links der colorimetrische oder fluorimetrische Fall mit Laserdiodenschicht (101), aus der Licht in den Bindungsraum des Antigens (103) fällt, das mit dem Chromo- bzw. Fluorophor wechselwirkt (102) und abgeschwächtes Licht oder Licht einer anderen Wellenlänge (104) möglicherweise durch einen Filter in die Detektorschicht abgibt. In der Mitte der Abbildung erkennt man einen Chemilumineszenzfall mit reflektierender Rückwand (105), wobei als Beispiel (vgl. Abb. 1) im Bindungsfall ein Enzym immobilisiert wird, das die Chemilumineszenz-Reaktion oder Kaskade katalysiert (106), und wieder Licht in die Detektorschicht abgegeben wird (107). Rechts ein Beispiel für den Szintillationsfall, bei dem der Antigen-Antikörperkomplex radioaktiv markiert ist (108) und ein in der Immobilisierungszone (10A) gebundener Szintillationsfarbstoff (109) angeregt wird und Licht (10B) emittiert.

Abb. 11 zeigt, wie der frei strukturierbare Detektorträger (114) geformt ist, daß ein einfachster Immuno-Chemilumineszenz-Array entsteht. Das Raster an unabhängig, gleichzeitig auslesbaren Detektorsegmenten entspricht den beispielsweise auf einem Filz- bzw. Filtermaterial (112) immobilisierten Bindungszonen (113), an denen selektiv 13 verschiedene Antikörper-Antigen-Komplexe gebildet werden können. Ein Reaktionspuffer enthält die Substrate z. B. für eine Licht erzeugende Chemilumineszenz-Reaktion, die im Bindungsfall das entsprechende Detektorsegment beleuchtet. Das Gerät ist in einem handlichen Gehäuse (115) untergebracht, das zur Probenaufgabe eine Öffnung besitzt. Eine integrierte Meßelektronik (111) zeigt das Resultat an.

Als Lochleitermaterial im Sinne der Erfindung gilt ein Material, das eine positive Ladung, die durch das Fehlen eines Elektrons zustande kommt, leiten kann, wobei Massentransport und Ladungstransport entkoppelt sind.

Allgemein eignen sich elektronenreiche, vorzugsweise organische Verbindungen, die, vorzugsweise reversibel, oxidierbar sind. Es wird allgemein angenommen, daß der Ladungstransport in einem organischen Lochleitermaterial über die Bildung von Radikalkationen erfolgt.

Das Oxidationspotential ist dabei in weiten Bereichen variabel und kann, beispielsweise durch Auswahl geeigneter Strukturen, an die spezifischen Energieniveaus des Halbleiters oder Sensibilisators angepaßt werden. Es liegt vorzugsweise über dem Energieniveau des Grundzustandes des Farbstoffs und unterhalb des Energieniveaus des niedrigsten Leitungsbandes und damit in der Regel im Bereich der Bandbreite des Halbleiters (vorzugsweise 100-500 mV oberhalb des Energieniveaus des Grundzustands).

Bevorzugt sind Lochleitermaterialien, bei denen kein Massentransport stattfindet bzw. bei denen Ladungs- und Massentransport völlig entkoppelt sind. Weiterhin bevorzugt sind feste, insbesondere amorphe Lochleitermaterialien.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung fester amorpher Lochleitermaterialien zur Herstellung von Ladungstransportschichten für optoelektronische Strahlungsdetektoren zur Detektion kurzweiliger elektromagnetischer Strahlung.

Dabei ist es im Sinne der Erfindung bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Lochleiterschicht amorph präparierbar ist, d. h. im amorphen Zustand in dem erfindungsgemäßen Detektor aufgebracht wird.

Der Begriff "amorph" dient zur Zustandsbeschreibung von Festkörpern, deren molekulare Bausteine nicht in Kristall-

gittern, sondern regellos angeordnet sind.

Anders als in einem Kristall, bei dem zwischen den Atomen eine Nahordnung (d. h. konstante Abstände zu nächsten Nachbaratomen) und eine Fernordnung (regelmäßiges Wiederholen eines Basisgitters) existiert, liegt im amorphen Zustand nur eine Nahordnung vor. Der amorphe Stoff besitzt keine physikalisch ausgezeichnete Richtung; er ist isotrop. Alle amorphen Stoffe streben unterschiedlich stark den energetisch günstigeren kristallinen Zustand an. Bei Beugung von Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlen zeigen sich beim amorphen Festkörper keine scharfen Interferenzringe, wie bei einem Kristall, sondern nur diffuse Interferenzringe bei kleinen Beugungswinkeln (Halos).

Der amorphe Zustand ist somit klar vom kristallinen, flüssigen oder auch flüssigkristallinen Zustand unterschieden.

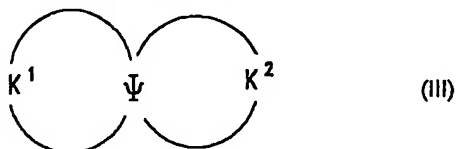
Besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, sowie Lochleitermaterialien, die schmelzbar oder verdampfbar sind. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Cyclohexanon, Toluol, Tetrahydrofuran, Anisol, Cresol, Xylol, Methylaktat, Methylenchlorid, Hexan, oder andere aliphatische, aromatische oder alkoholische Lösungsmittel. Es ist vorteilhaft für die Herstellung einer erfindungsgemäßen Lochleiterschicht, wenn das Lochleitermaterial in einem organischen Lösungsmittel löslich oder schmelzbar ist. Löslich im Sinne der Erfindung bedeutet dabei eine Löslichkeit von mindestens 1,0 g/l bei 25°C in einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel, vorzugsweise in einem der oben aufgeführten Lösungsmittel.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien, die anhand ihrer Größe in die Poren einer rauen Halbleiterschicht eindiffundieren können.

Ganz besonders bevorzugt sind bei Messung eines Photostroms Lochleitermaterialien, bei denen der Spannungsverlust über die Lochleiterschicht bei Bestrahlung mit kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung < 500 mV, vorzugsweise < 50 mV, besonders bevorzugt < 20 mV beträgt.

Die Lochleiterschicht weist im allgemeinen eine Dicke von 0,1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 μm auf.

Ganz besonders bevorzugt sind Spiroverbindungen der allgemeinen Formel (III),



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

K^1 , L, M, N^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sind gleich oder verschieden und bedeuten

a) Wasserstoff, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$ oder $-\text{Cl}$,

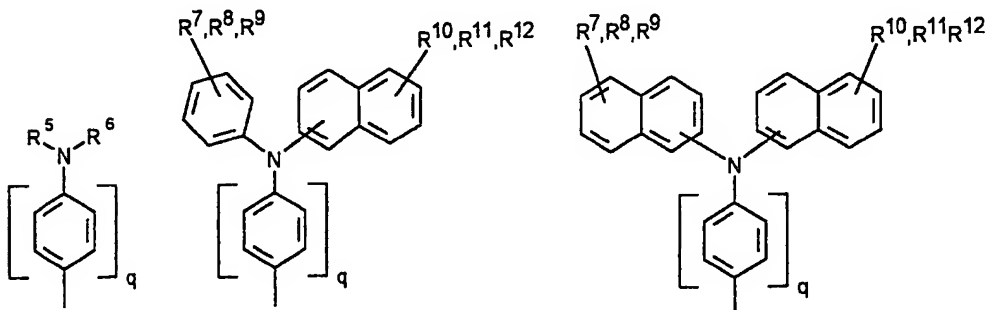
b) einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{NR}^5$ - oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ - ersetzt sein können und/oder

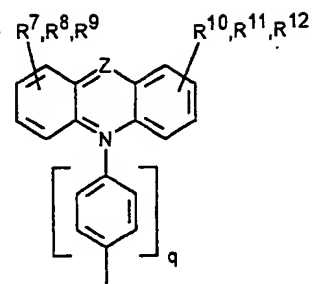
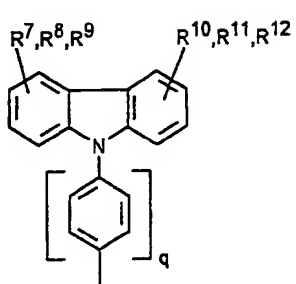
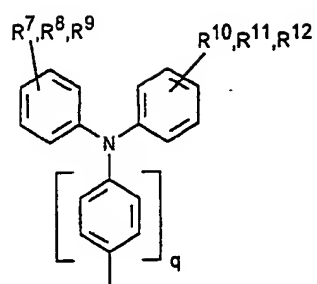
b2) eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder

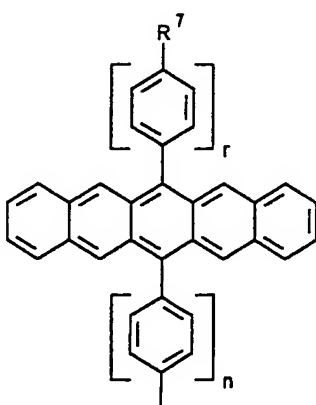
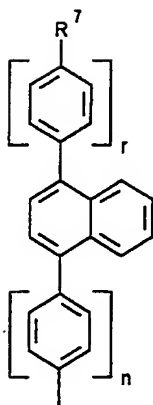
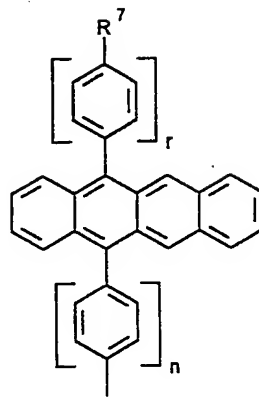
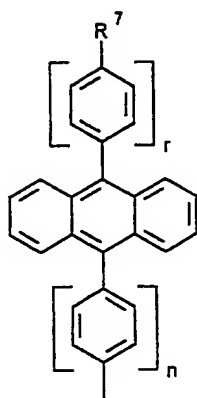
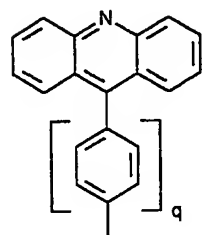
c) eine der folgenden Gruppen:



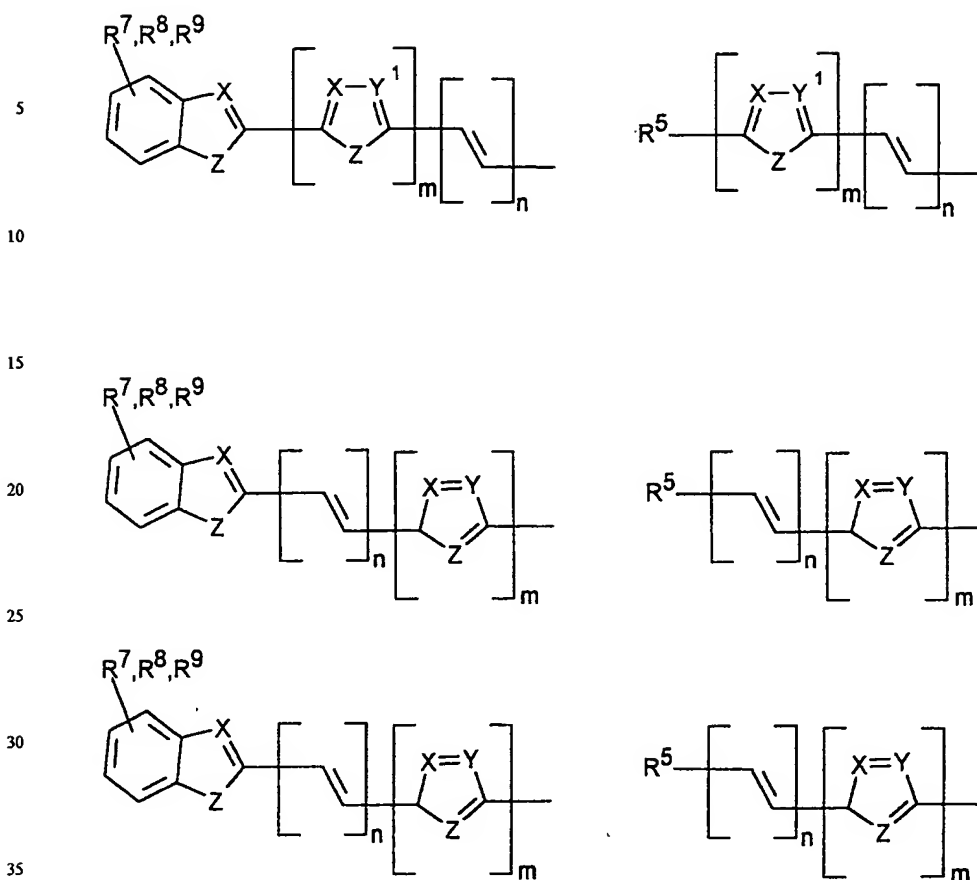
mit $q = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



mit $q = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



oder
d) eine der folgenden Gruppen:



mit der Maßgabe, daß mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei, der Reste K^1 , L, M, N^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine der unter c) aufgeführten Gruppen ist;

X, Y^1 sind unabhängig voneinander $=CR^7$ - oder $=N$ -; Z ist -O-, -S-, $-NR^5$ -, $-CRR$ -, $-CR=CR$ - oder $-CR=N$ -; R^5 , R^6 sind unabhängig voneinander

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht an Stickstoff gebundene CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-CO-O$ -, $-O-CO$ -, $-O-CO-O$ - oder $-Si(CH_3)_2$ ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-CH=CH$ -, $-C\equiv C$ -, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder

b4) R^5 und R^6 zusammen auch einen Ring bilden können;

c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl;

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} sind unabhängig voneinander

a) Wasserstoff, -CN, -F, $-NO_2$ oder -Cl

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-CO-O$ -, $-O-CO$ -, $-O-CO-O$ -, $-NR^5$ - oder $-Si(CH_3)_2$ ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-CH=CH$ -, $-C\equiv C$ -, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

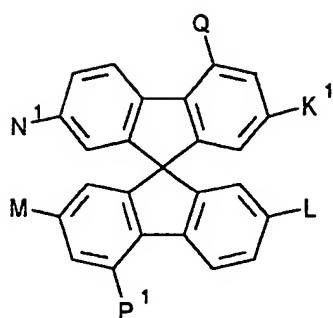
b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können;

c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl,

m, n, p, q, r sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 6, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 0, 1, 2 oder 3.

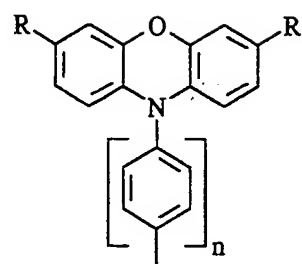
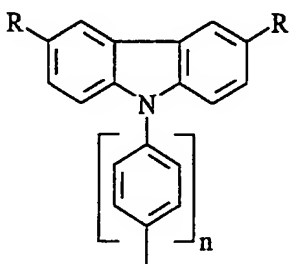
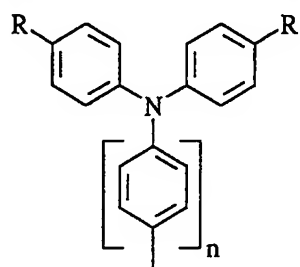
Die Verbindungen der Formel (II) sind vorzugsweise amorph und zeichnen sich durch hohe Glasübergangstemperaturen aus.

Bevorzugt sind Spirobifluorenderivate der Formeln (II) a-c

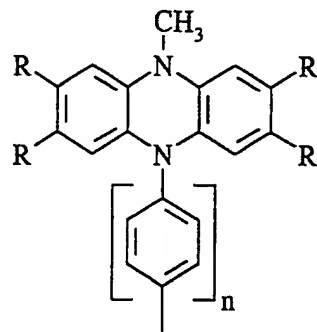
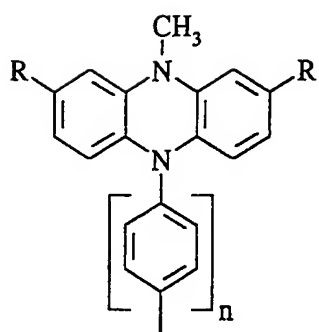
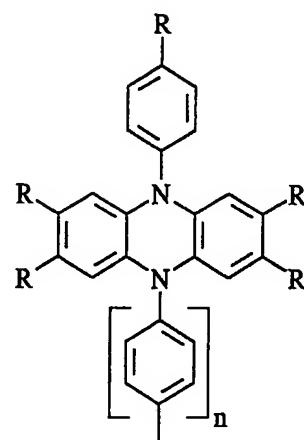
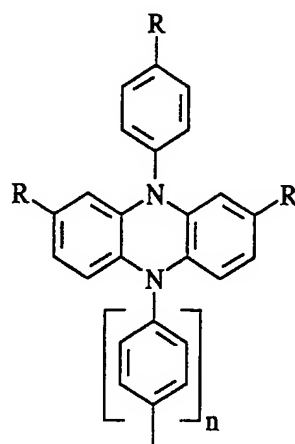
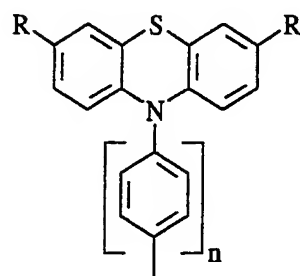


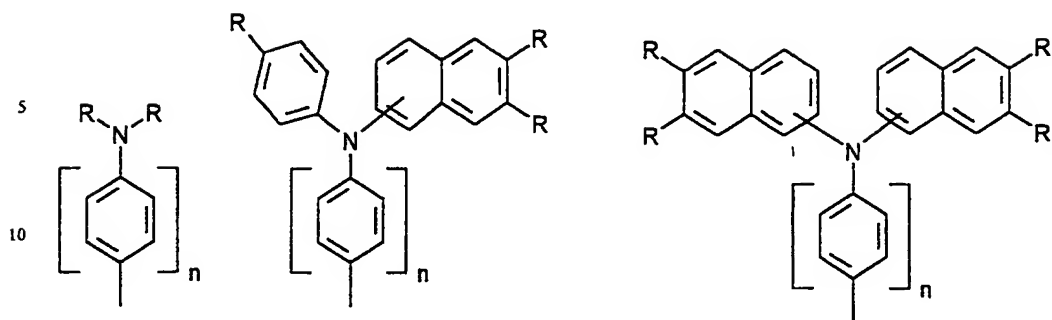
(II)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben: II.a) $K^1=L=M=N^1$ und ist aus der Gruppe:

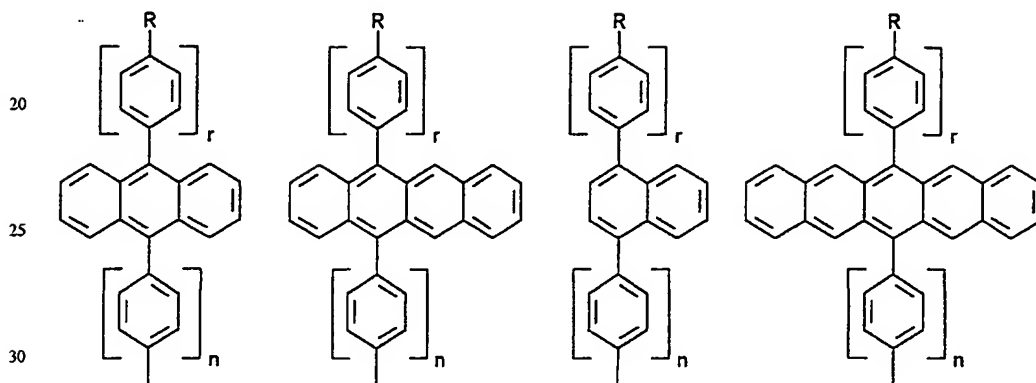


$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6





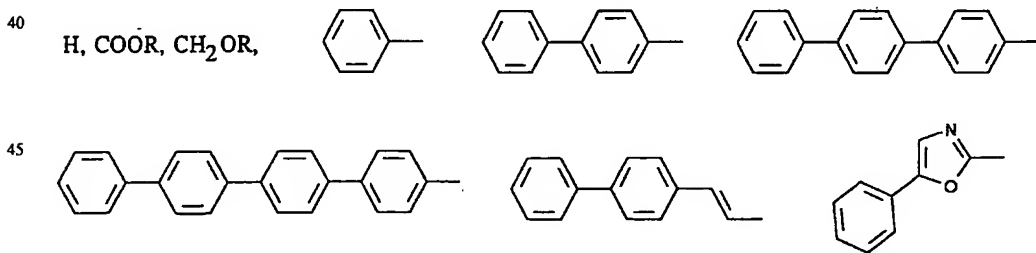
15 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



R ist unabhängig voneinander H, Alkyl, -O-Alkyl, -S-Alkyl, mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl, CN, NR₂, wobei -O-Alkyl/Aryl, -S-Alkyl/Aryl, CN, NR₂ nicht an Stickstoff gebunden sein darf;

$n = 0, 1, 2, 3, 4$.

und Q, P¹ sind unabhängig voneinander aus der Gruppe

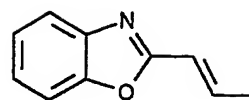
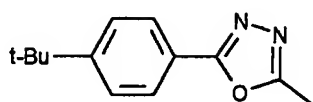
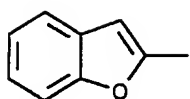


50

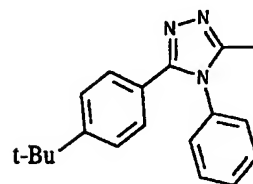
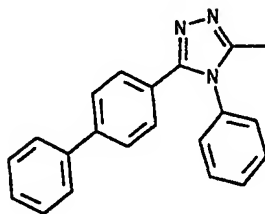
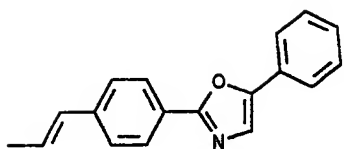
55

60

65



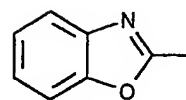
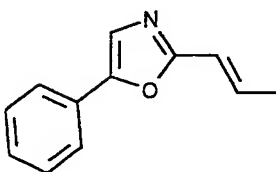
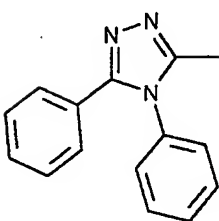
5



10

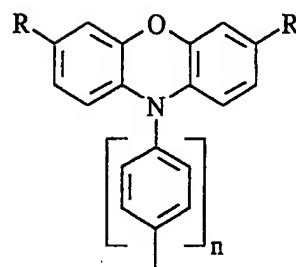
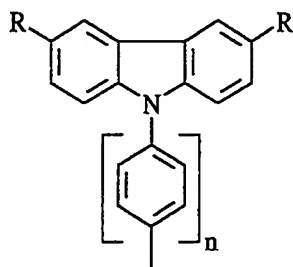
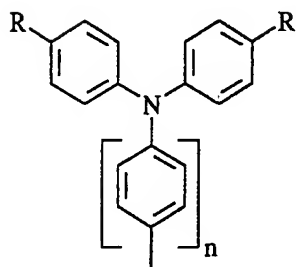
15

20



25

30



35

40

45

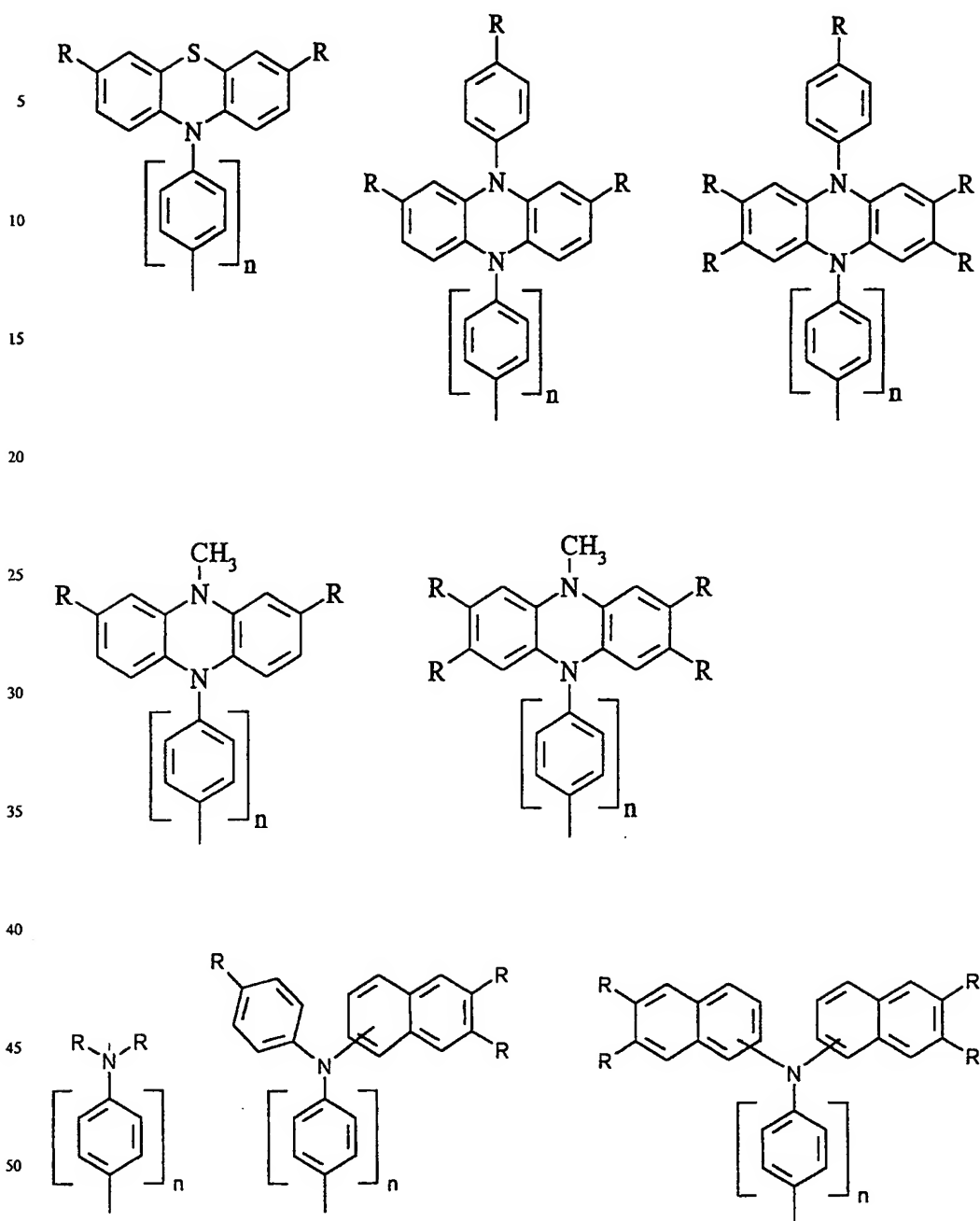
n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

50

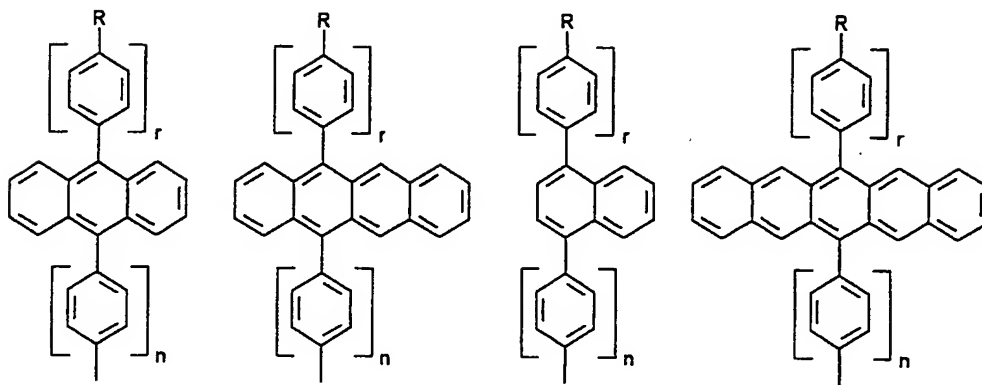
55

60

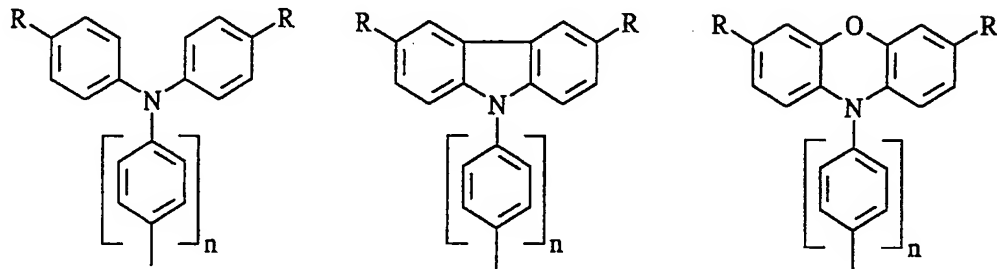
65



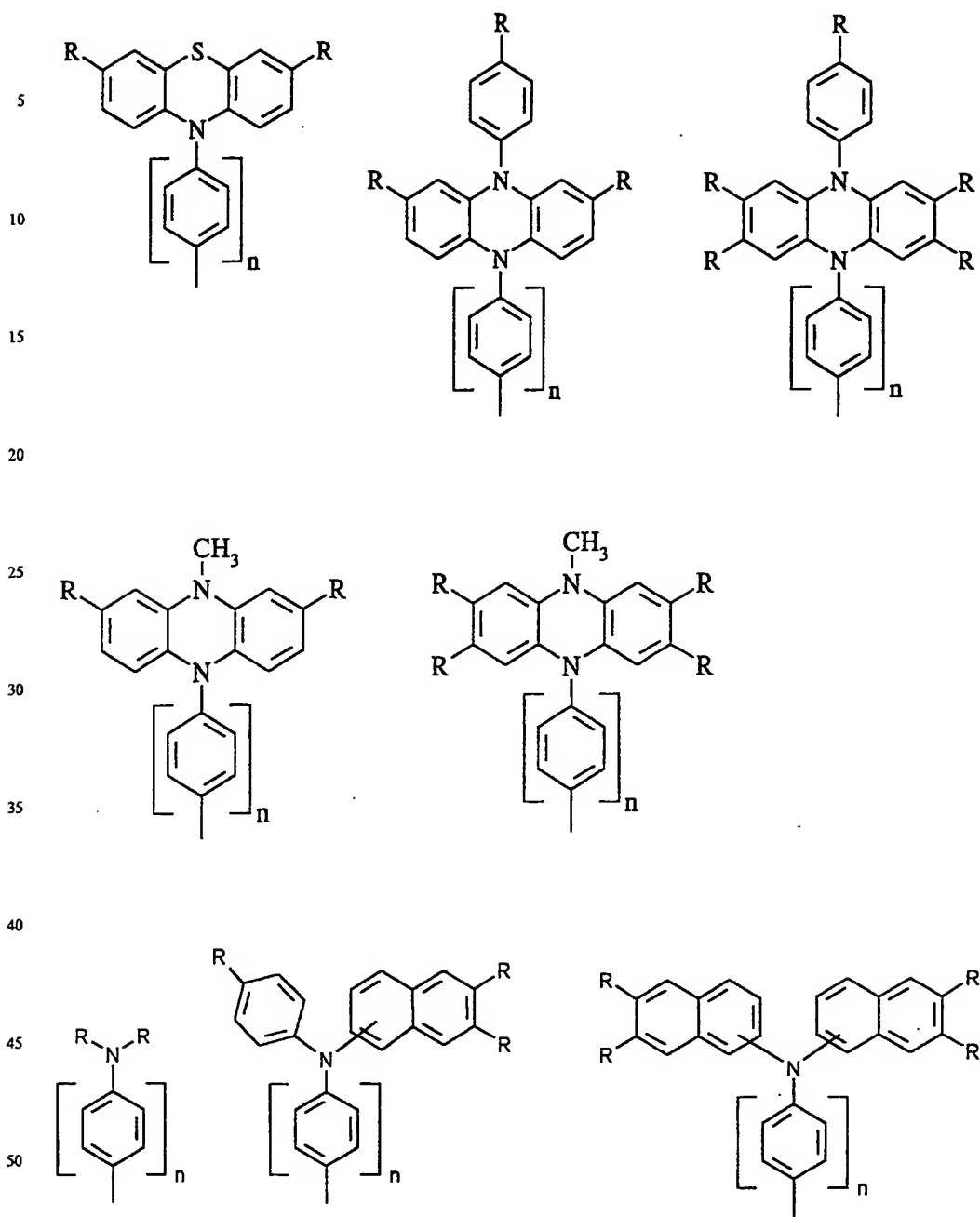
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben
 II.b) $K^1 = N^1$ und ist aus der Gruppe



$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



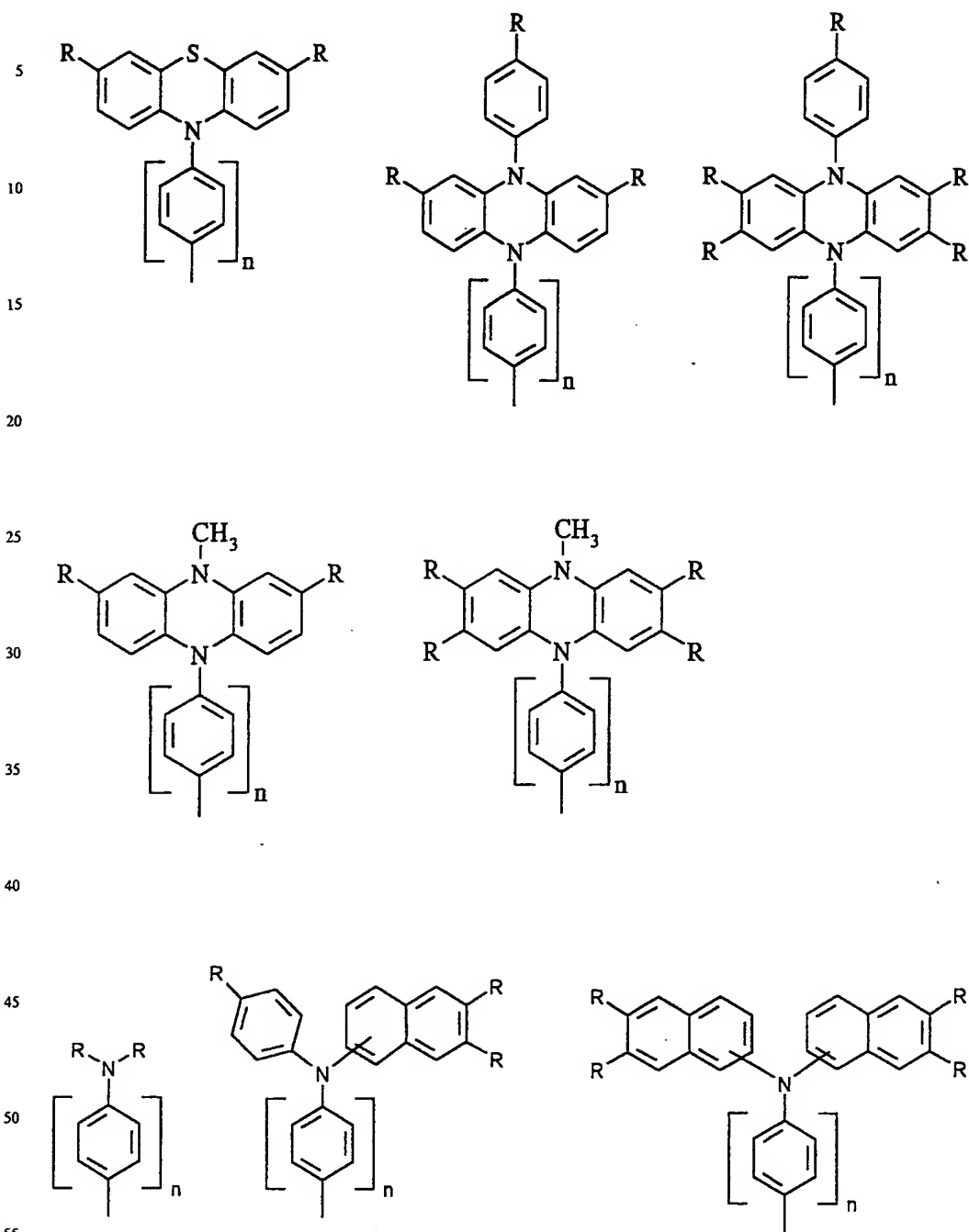
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6


$$\text{H, COOR, CH}_2\text{OR,}$$

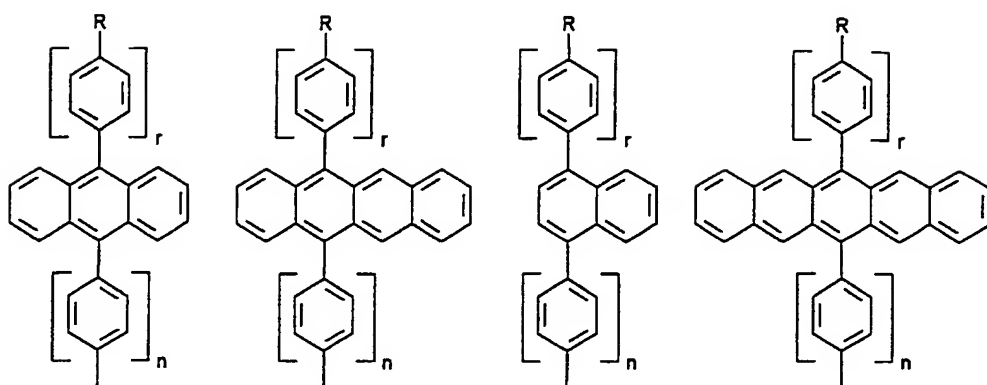

55



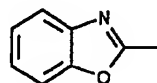
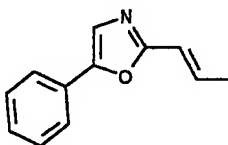
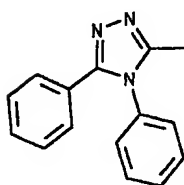
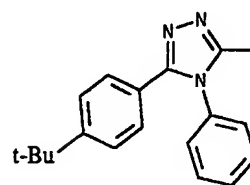
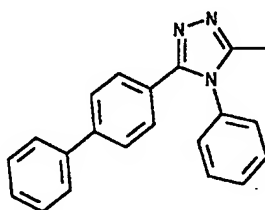
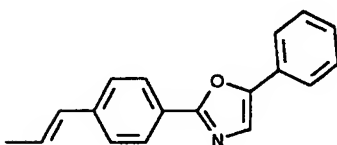
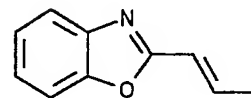
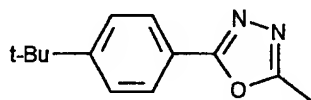
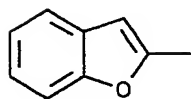
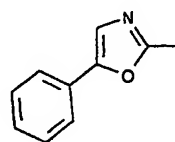
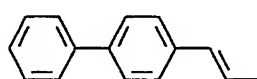
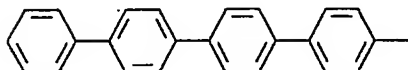
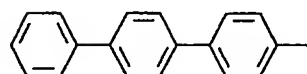
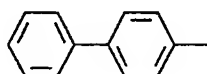
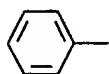
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



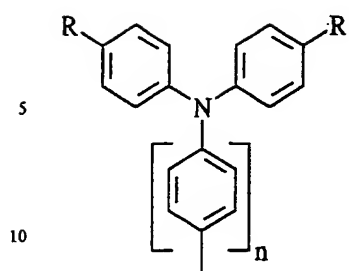
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



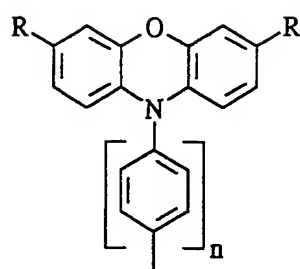
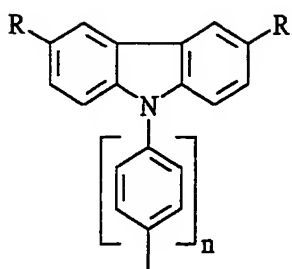
H, COOR, CH₂OR,



wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 IIc) K¹ = M und ist aus der Gruppe



$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



15

20

25

30

35

40

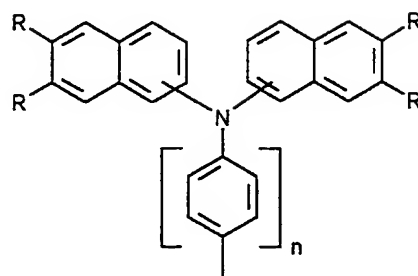
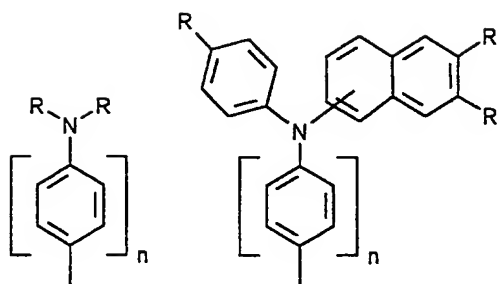
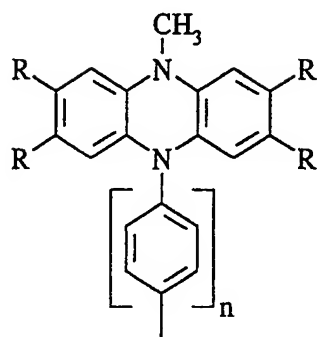
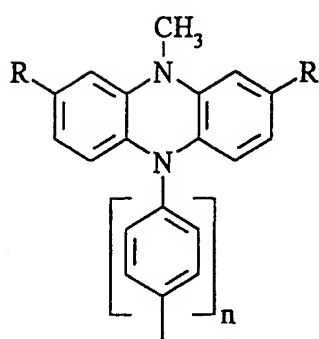
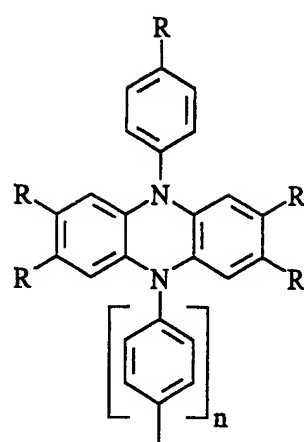
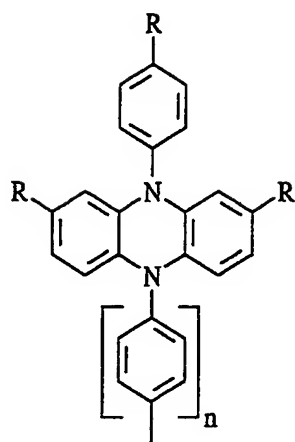
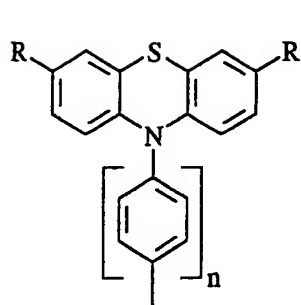
45

50

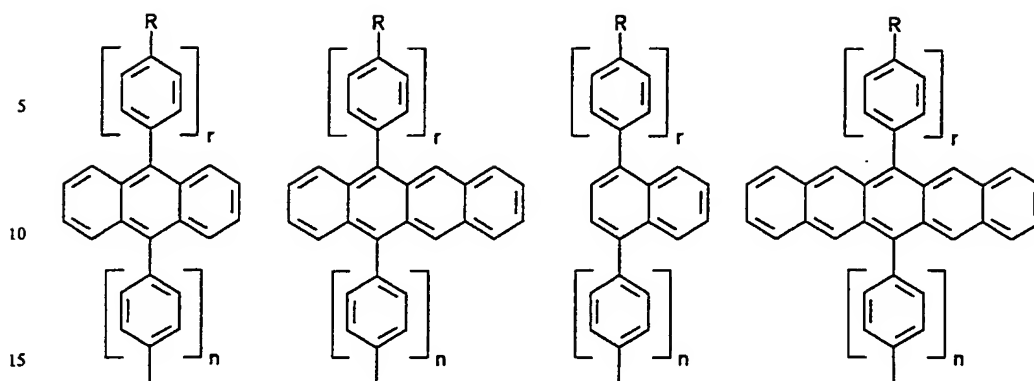
55

60

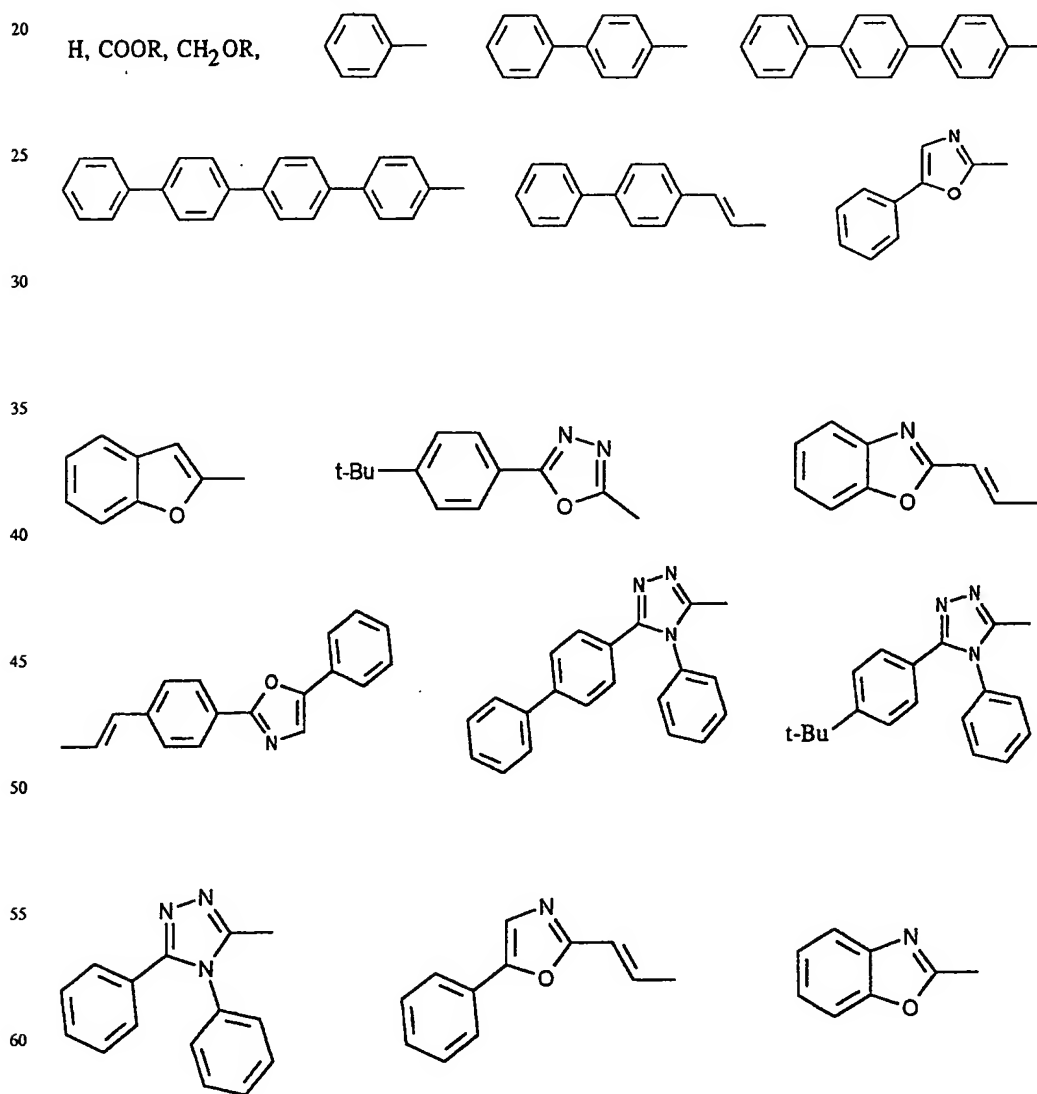
65



$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6

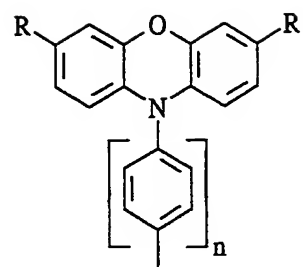
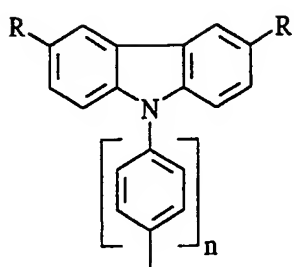
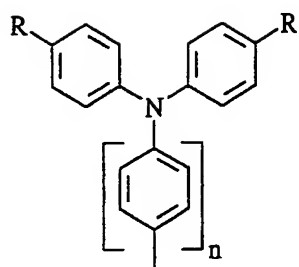


und $M = N^1$ ist und aus der Gruppe

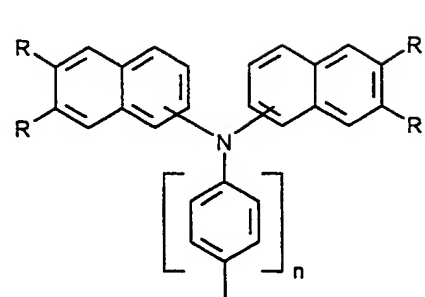
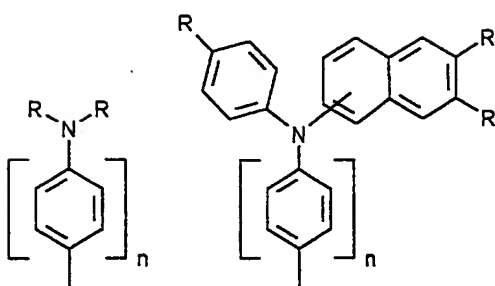
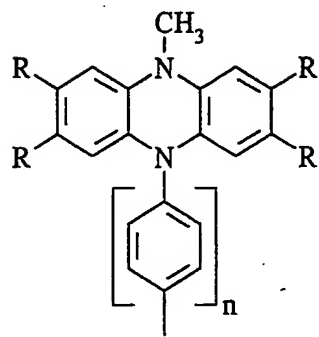
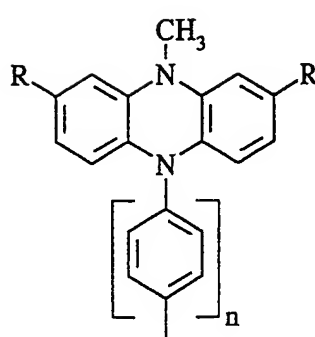
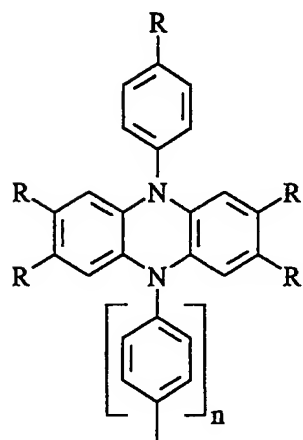
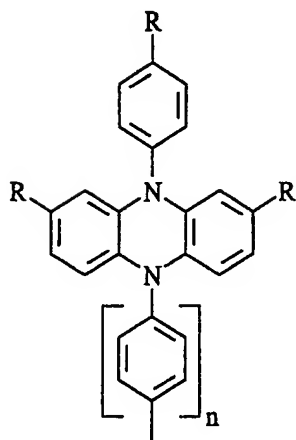
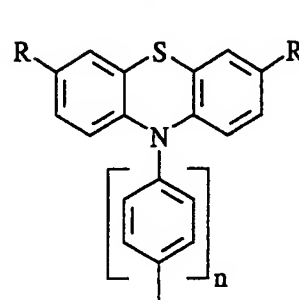


und Q, P^1 sind unabhängig voneinander aus der Gruppe

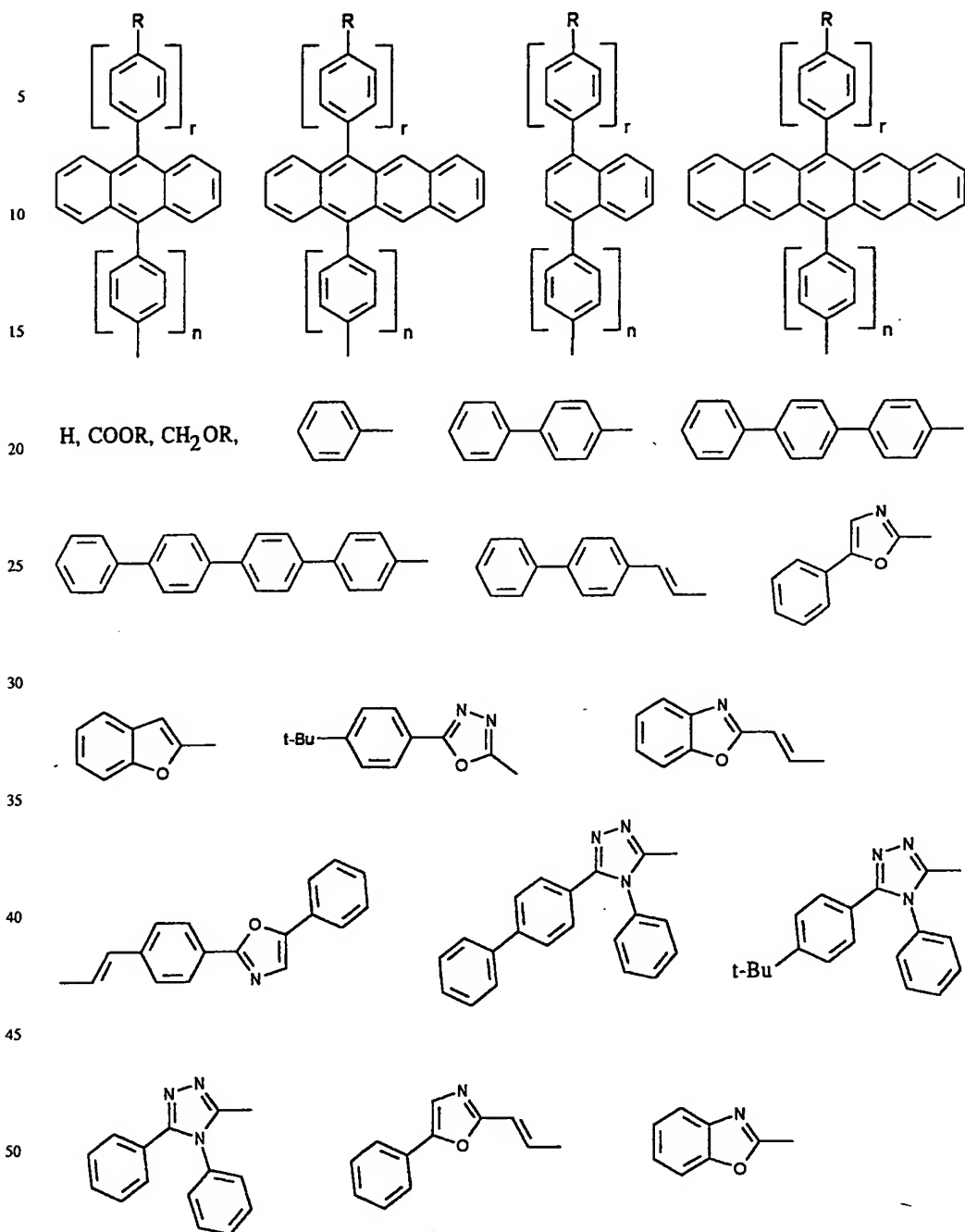
65



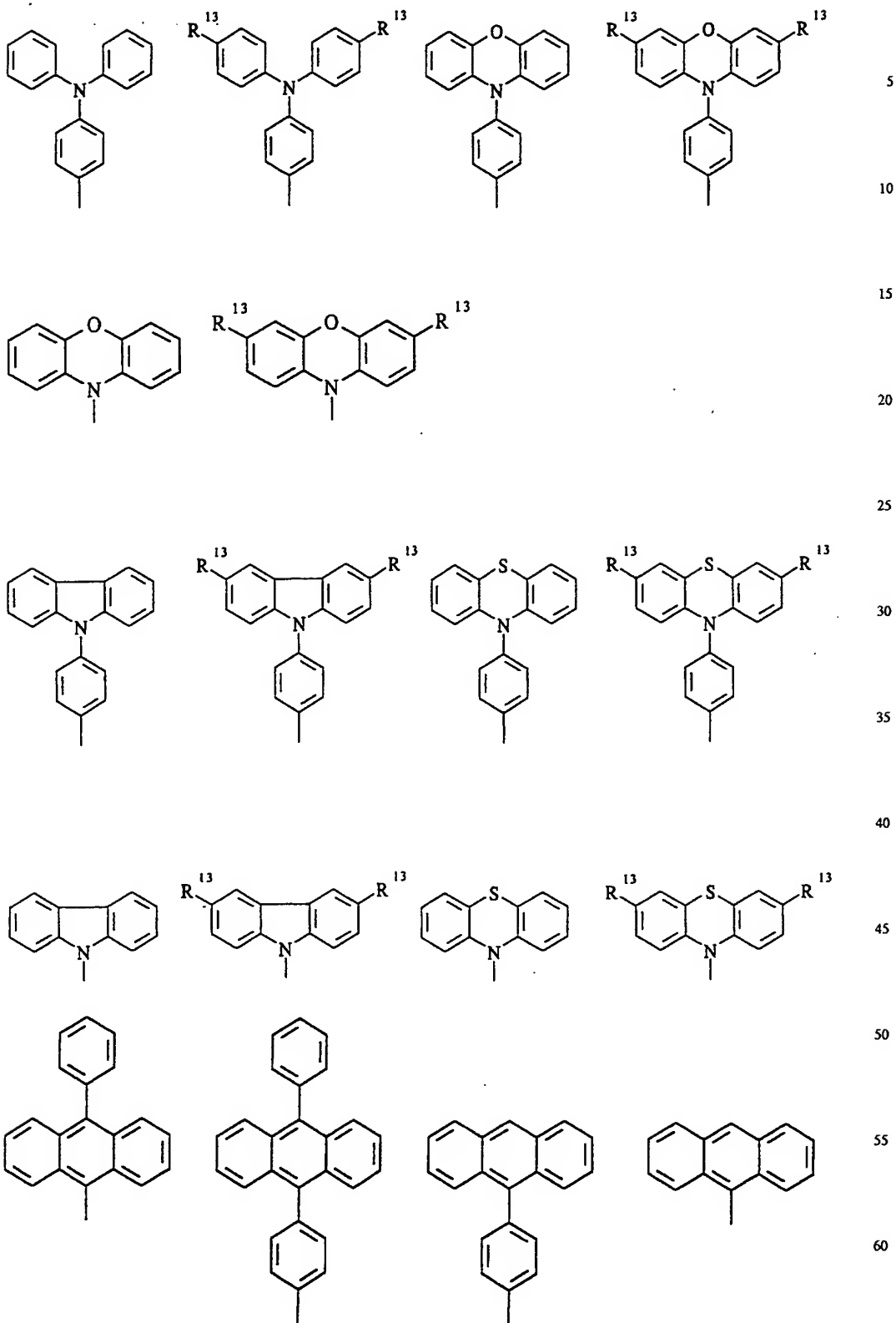
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



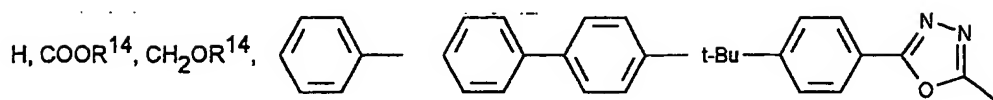
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



55 wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben.
Insbesondere bevorzugt sind folgende Verbindungen der Formel (II):
IIaa) $K^1 = L = M = N^1$ und ist aus der Gruppe:

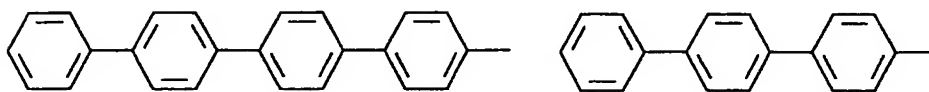


wobei R¹³ -O-CH₃, -O-C₂H₅, -S-CH₃, -S-C₂H₅, vorzugsweise -O-CH₃, -S-CH₃, besonders bevorzugt -O-CH₃, bedeutet;
und Q = P¹ ist und aus der Gruppe



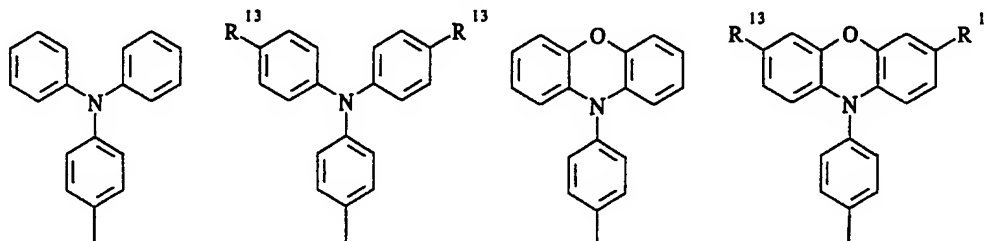
5

10



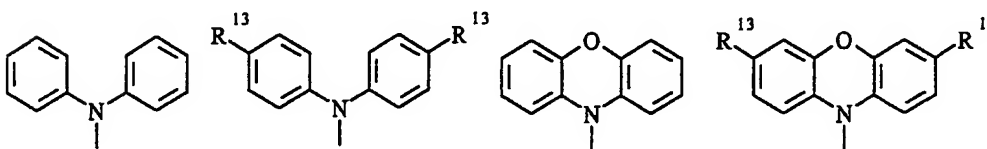
15 wobei R¹⁴ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen ist;
II.ba) K¹ = L = M = N¹ = Q = P¹ und ist aus der Gruppe

20



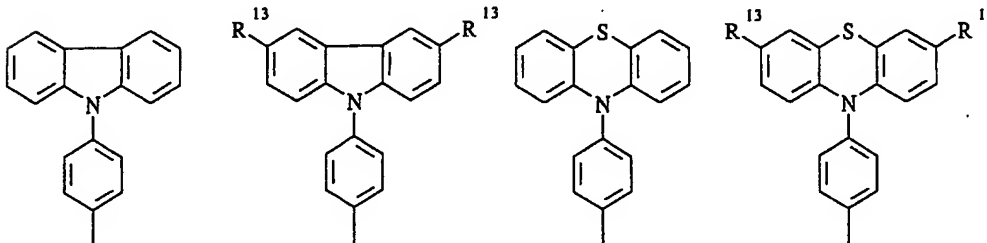
25

30



35

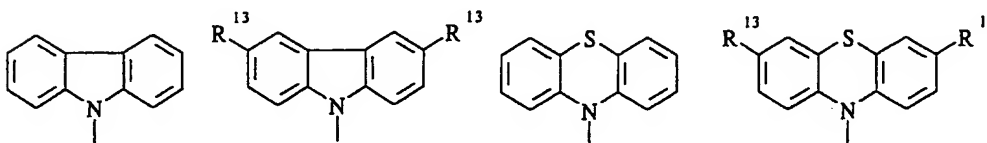
40



45

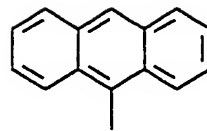
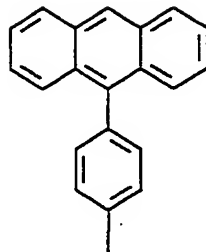
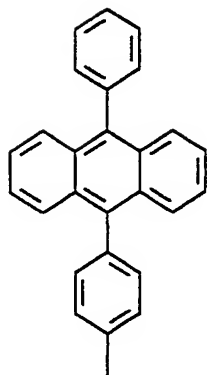
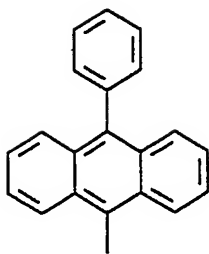
50

55

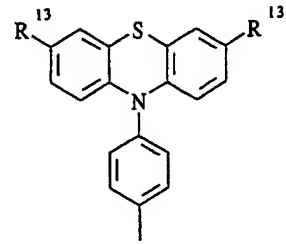
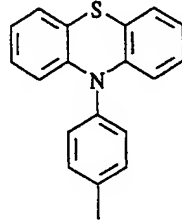
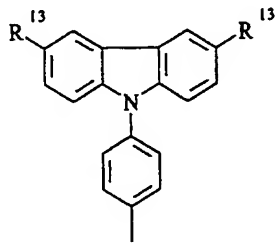
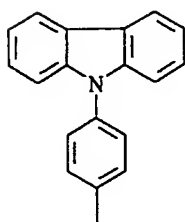
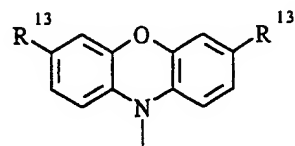
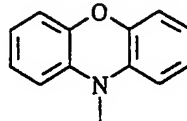
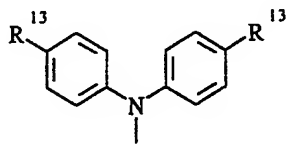
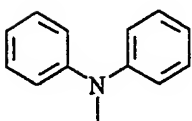
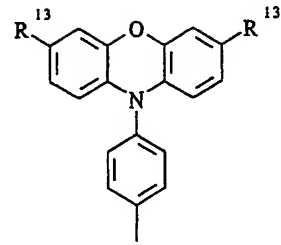
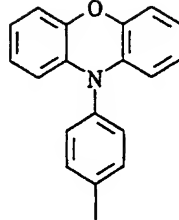
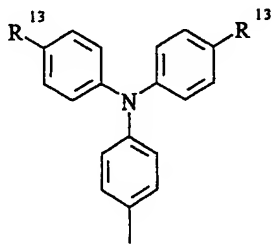
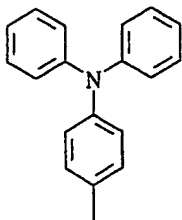


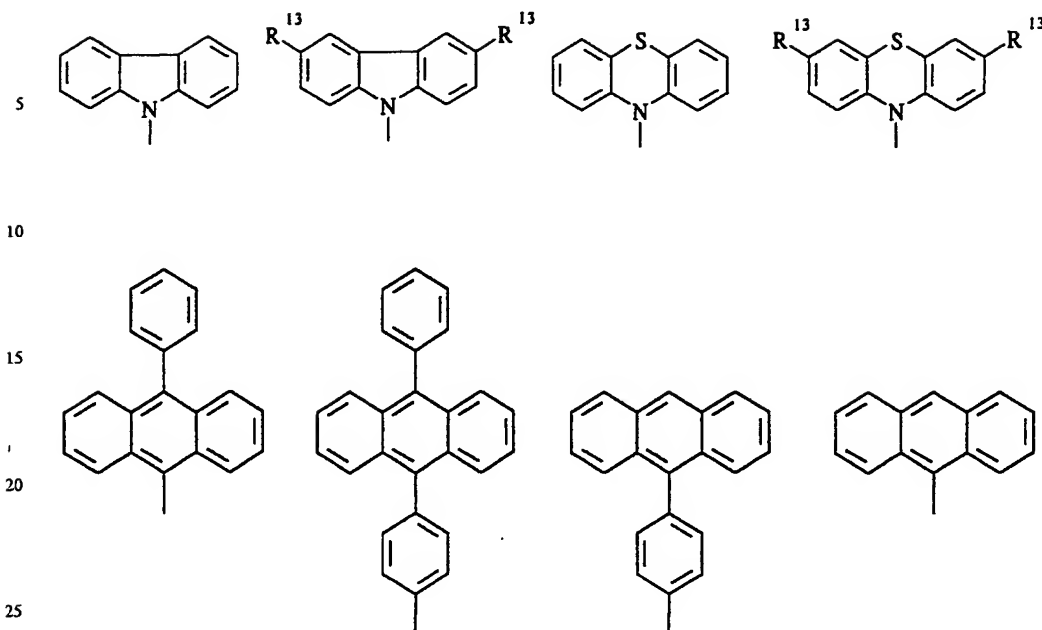
60

65

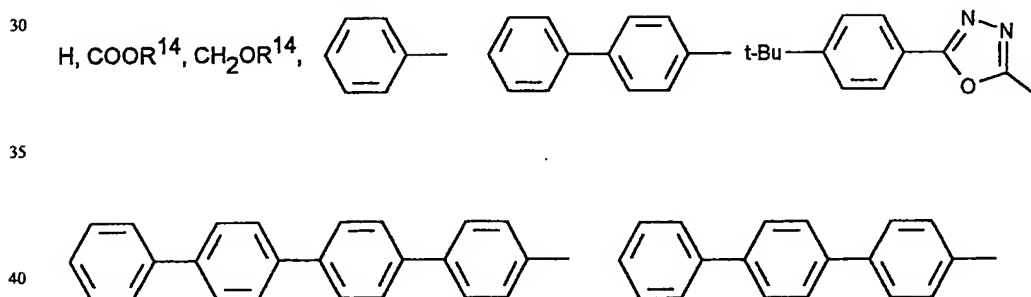


wobei R^{13} die oben angegebenen Bedeutungen hat;
II.ca) $K^1 = L = M = N^1$ und ist aus der Gruppe





und Q = H und P¹ ist aus der Gruppe



wobei R¹³, R¹⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Spiroverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E.C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Verbindungen der Formel (III) werden beispielsweise ausgehend vom 9,9'-Spirobifluoren erhalten, dessen Synthese z. B. von R. G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 1030, 52, 2881, beschrieben ist.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIa) kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen (siehe z. B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIb) kann beispielsweise analog zu denen der Formel (IIa) erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z. B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2' Stellung und anschließende Diacetylierung in 7,7' Stellung des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender Umsetzung analog zu den Verbindungen (IIa) erfolgen.

Verbindungen der Formeln (II) mit K¹, L, Q, P¹ = H und M = N¹ oder Q, P¹ = H, K¹ = L und M = N¹ sind beispielsweise durch Wahl geeignet substituierter Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirobifluorens herstellbar, z. B. kann 2,7-Dibromspirobifluoren aus 2,7-Dibromfluoren und 2,7-Dicarbethoxy-9,9'-spirobifluoren durch Einsatz von 2,7-Dicarbethoxyfluoren aufgebaut werden. Die freien 2',7'-Positionen des Spirobifluorens können dann unabhängig weiter

substituiert werden.

Für die Synthese der Gruppen K^1 , L, M, N^1 , P^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenyl-Gruppen; DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 40 26 223 und EP-A 03 91 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen; DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T. Yanagi und A. Suzuki in *Synthetic Communications* 1981' 11, 513 bis 519, DE-A-39 30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, *Tetrahedron Letters* 1987, 28, 5093; G. W. Gray, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* 1989, 2041 und *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 172, 165; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1991, 204, 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten.

Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Der erfindungsgemäße Detektor enthält vorzugsweise einen Halbleiter, der eine sehr große Bandlücke, vorzugsweise mindestens 3,0 eV aufweist.

Damit eignen sich vorzugsweise Metalloxid-Halbleiter, insbesondere die Oxide der Übergangsmetalle sowie der Elemente der dritten Hauptgruppe und der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (des periodischen Systems der Elemente), das beispielsweise die Oxide von Titan, Zirkon, Hafnium, Strontium, Zink, Indium, Yttrium, Lanthan, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, aber auch Oxide von Zinn, Eisen, Nickel oder Silber, Perovskite wie $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, oder Oxide von anderen Metallen der zweiten und dritten Hauptgruppe oder Mischoxide oder Oxidgemische dieser Metalle. Es kann aber auch jedes andere Metalloxid mit Halbleitereigenschaften und großem Energieabstand (Bandlücke) zwischen Valenzband und Leitungsband verwendet werden. Besonders bevorzugt als Halbleitermaterial sind Titandioxid, Nb_2O_5 und ZnO , ganz besonders bevorzugt ist Titandioxid.

Der Halbleiter weist vorzugsweise einen Rauheitsfaktor von größer als 1, besonders bevorzugt von größer als 20, ganz besonders von größer als 150 auf. Der Rauheitsfaktor ist definiert als das Verhältnis einer wirklichen/effektiven Oberfläche zur Fläche der Projektion dieser Oberfläche eines Körpers, in diesem Fall also der Oberfläche des Halbleiters.

Der Rauheitsfaktor kann z. B. durch gravimetrische Adsorptionsmethoden bestimmt werden, wie z. B. in F. Kohler, *Praktische Physik*, Band 1, S. 397 (Stuttgart: B.G. Teubner, 1985) beschrieben wird. Im allgemeinen beträgt die Größe der Poren 5–200 nm, vorzugsweise 10–50 nm.

Ein Verfahren zum Herstellen von polykristallinen Metalloxid-Halbleiterschichten mit dem SOL-GEL-Verfahren (beschrieben in Einzelheiten z. B. in Stalder und Augustynski, *J. Electrochem. Soc.* 1979, 126, 2007), wo beim Verfahrensschritt der Hydrolyse des Metall-Alkoholats die prozentuale relative Feuchtigkeit der Umgebungsluft in einem Bereich von 30% bis 80% liegen kann und innerhalb von $\pm 5\%$, vorzugsweise $\pm 1\%$, konstant gehalten wird, ergibt Metalloxid-Halbleiterschichten, mit denen in erfindungsgemäßen Photodetektoren eine besonders Empfindlichkeit erzielt werden kann.

Durch die Rauigkeit wird die Kontaktfläche zwischen Halbleiter und Ladungstransportschicht erhöht.

Als Beispiel für die Herstellung einer Titanoxidschicht (TiO_2) mit hohem Rauheitsfaktor auf einem Titansubstrat, wird nachfolgend das SOL-GEL-Verfahren beispielhaft beschrieben.

Das Titansubstrat aus reinem Titanium von etwa 99,5% Reinheit wird zuerst während etwa 30 Minuten in etwa 18%iger kochender HCl gereinigt. Die Titan-Ethoxid-Lösung kann z. B. durch die Lösung von 21 mMol $TiCl_4$ in 10 ml sehr reinem Ethanol (puriss.) erhalten werden. Diese Lösung wird dann mit sehr reinem Methanol (puriss.) verdünnt, um eine Titankonzentration im Bereich von etwa 25 bis 50 mg/ml zu erhalten. Auf das Titansubstrat gibt man einen Tropfen der Lösung und das Titan-Alkoxid wird bei Raumtemperatur während ca. 30 Minuten bei einer Feuchtigkeit von $48 \pm 1\%$ hydrolysiert. Danach wird das Substrat mit der hydrolysierten Schicht während ca. 15 Minuten auf ca. $450^\circ C$ erhitzt. Dieser Prozeß wird mehrmals wiederholt. Nach 10- bis 15-maliger Wiederholung hat die TiO_2 -Schicht eine Dicke von etwa 20 nm erreicht. Danach wird das Substrat mit der Schicht bei etwa $500^\circ C$ während etwa 30 Minuten in einer Rein-Argon-Atmosphäre (z. B. 99,997%) ausgeheizt. Die so hergestellte TiO_2 -Schicht hat einen Rauheitsfaktor im Bereich von 200. Derartige Metalloxid-Halbleiter-Schichten (auch anderer Metalle) können nach analogen Verfahren auf anderen Substraten erzeugt werden. Die oberen Schichten des Halbleiters können gegebenenfalls, wie z. B. in der WO-A 91/16719 beschrieben, mit einem divalenten oder trivalenten Metall dotiert sein.

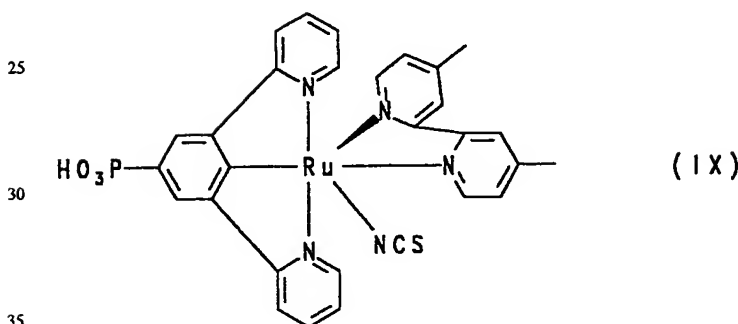
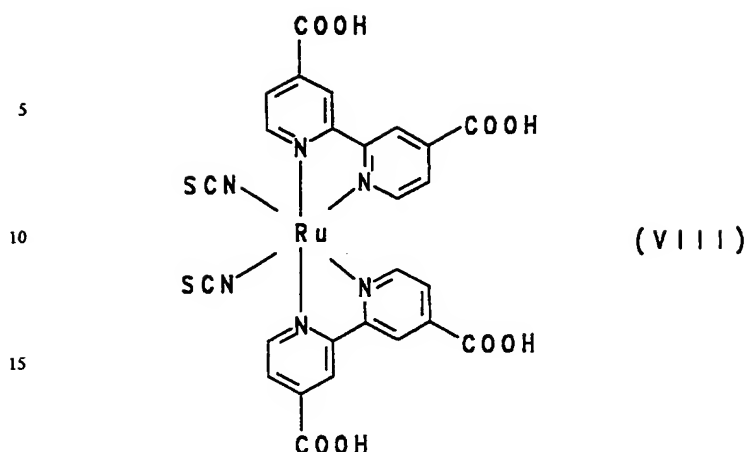
Die Empfindlichkeit, d. h. die photoelektronische Ausbeute für sichtbares Licht, kann erhöht werden, indem auf der Oberfläche des Halbleiters sog. Chromophore, auch Sensibilisatoren oder Dyes genannt, als Ladungsträger chemisch an- oder eingelagert (chemisorbiert) werden. Die beiden Funktionen der Lichtabsorption und der Ladungsträger-Trennung sind bei diesen photoelektronischen Systemen getrennt. Die Lichtabsorption wird vom Chromophor im Oberflächenbereich übernommen, und die Trennung der Ladungsträger erfolgt an der Grenzschicht Halbleiter/Chromophor.

Verschiedene Chromophore haben unterschiedliche spektrale Empfindlichkeiten. Die Wahl des Chromophors kann somit der spektralen Zusammensetzung des Lichts der Lichtquelle angepaßt werden, um die Ausbeute möglichst zu vergrößern. Als Chromophore, d. h. Sensibilisatoren, eignen sich insbesondere die Komplexe von Übergangsmetallen vom Typ Metall (L_3), Metall (L_2) von Ruthenium und Osmium (z. B. Ruthenium tris (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate), Ruthenium cis diaqua bipyridyl Komplexe, wie Ruthenium cis-diaqua bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) sowie Porphyrine (z. B. Zink tetra (4-carboxyphenyl)Porphyrin) und Cyanide (z. B. Eisen-Hexacyanid-Komplexe) und Phthalocyanine.

Die Chromophore können im Bereich der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters chemisorbiert, adsorbiert oder sonstwie fest angelagert sein. Günstige Resultate wurden beispielsweise mit Chromophoren erzielt, die mit Carbonsäure- oder Phosphonsäure-Liganden an die Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters gebunden sind.

Geeignete Chromophore sind beispielsweise auch in Chem. Rev. 1995, 49–68 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind die Chromophore (VIII) und (IX).



deren Synthese- und Eigenschaften in J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1995, 65 beschrieben sind.

Das Aufbringen des Chromophors, beispielsweise RuL_3^{4-} , erfolgt z. B. durch Eintauchen des Substrats mit der Oxidschicht in eine ethanolische Lösung von $2 \times 10^{-4} \text{ M RuL}_3^{4-}$, während etwa einer Stunde. Andere Chromophore lassen sich nach analogen Verfahren auf Titanoxid oder andere Metalloxid-Halbleiter aufbringen.

Als, vorzugsweise verschiedene, Materialien für Elektrode und Gegenelektrode eignen sich stabile, metallisch leitende Substanzen, z. B. Au, Ag, Pt, Cu, oder andere Metalle. Es können aber auch für einige Anwendungen vorzugsweise lichtdurchlässige leitfähige Substanzen, wie dotierte Metalloxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid, Sb-dotiertes Zinnoxid, F-dotiertes Zinnoxid oder Al-dotiertes Zinkoxid, verwendet werden. Dabei kann die Austrittsarbeit des verwendeten Elektrodenmaterials vorzugsweise an das Ionisationspotential des verwendeten Lochtransportmaterials angepaßt werden.

Die Elektrode kann, wie in der EP-A 0 333 641 beschrieben, auf ein transparentes Substrat, z. B. Glas aufgebracht werden, und mit der Lochtransportschicht verbunden sein. Vorzugsweise kann sie in der in dieser Erfindung beschriebenen Zelle durch physikalische Abscheidemethoden, z. B. Aufdampfen oder Zerstäuben (Sputtern) bzw. durch Druckverfahren mit einer leitenden Druckpaste direkt auf die Lochtransportschicht aufgebracht werden, ohne daß eine zweite Glasplatte notwendig ist. Dieses Verfahren ist zu bevorzugen, wenn das Gewicht der Zelle vermindert werden soll.

Gegebenenfalls kann die Elektrode zwischen Elektrode und der Halbleiterschicht, wie in der WO-A 93/19479 beschrieben, mit einem weiteren Halbleiter beschichtet sein. Dies ist bevorzugt, falls die Halbleiterschicht einen Rauigkeitsfaktor $\gg 1$ aufweist, um eine direkte Ladungsübertragung von der Lochleiterschicht zur Elektrode 11 zu vermeiden.

Als elektrisch isolierende Materialien 16 und 17 bzw. gegebenenfalls als seitlicher Rahmen für die erfindungsgemäße Zelle eignen sich beispielsweise Kunststoff oder Glas.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Strahlungsdetektor, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem leitfähigen festen Träger

- 60 a) eine Halbleiterschicht, vorzugsweise in nanokristalliner Form, beispielsweise durch CVD oder Druckverfahren, aufbringt,
 b) daraufhin eine Monolage eines Sensibilisator-Farbstoffs, z. B. durch Tauchen oder Strahldruck, aufbringt
 c) darauf eine Transportschicht, enthaltend ein Lochleitmaterial, aufbringt,
 d) darauf die Gegenelektrode aufbringt und auf diese gegebenenfalls
 65 e) eine isolierende Schicht aufbringt.

Mit Vorteil kann der Detektor z. B. mit einem Kleber oder einer Folie versiegelt werden.

Der erfindungsgemäße elektrooptische Detektor hat im allgemeinen eine Dicke aus dem Bereich von 0,1 bis 20 mm

(mit Substrat).

Zur Erhöhung der Strahlungsausbeute bei Detektion von UV-Strahlung kann die Rückseite der Zelle so konstruiert sein, daß die Strahlung diffus in den Detektor zurückreflektiert wird.

Die Detektion erfolgt in bekannter, dem Fachmann geläufiger Weise im allgemeinen durch Messung des (Photo-)Stroms, der Leitfähigkeitsänderung oder der Spannung. Die zu wählende Auslesemethode hängt ab von der gewünschten Verwendung, der zu erwartende Lichtintensität sowie der dynamischen Bandbreite der Signale, die gemessen werden sollen.

Die Strommessung kann durch ein Galvanometer (im nA bis A-Bereich) erfolgen, beispielsweise durch ein Minigalvanometer mit LCD-Anzeige.

Zur Messung der Leitfähigkeitsänderung kann ein Galvanometer in Kombination mit einer externen Spannungsquelle verwendet werden. Die Messung der Spannung kann durch ein Voltmeter erfolgen. Allgemein sind diese Detektionsmethoden beispielsweise in John Moore, Christopher Davis and Michael Coplan, Building Scientific Apparatus, S. 257-264, Addison-Wesley, London, 1983, beschrieben.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

Synthesebeispiele

Beispiel 1

9,9'-Spirobifluoren

7,66 g Magnesiumspäne und 50 mg Anthracen wurden in 100 ml trockenem Diethylether in einem 11 Dreihalskoben mit Rückflußkühler unter Argon vorgelegt und mit 75 g 2-Brombiphenyl gelöst in 60 ml trockenem Diethylether umgesetzt. Anschließend wurden 56,77 g 9-Fluorenol gelöst in 500 ml trockenem Diethylether unter Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden weiter gekocht. Der ausgefallene gelbe Magnesiumkomplex wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Der abfiltrierte gelbe Magnesiumkomplex wurde dann in einer Lösung aus 48 g Ammoniumchlorid in 800 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach 60 min. Rühren wurde das gebildete Fluorenol abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und trockengesaugt. Das getrocknete Produkt wurde dann in ca. 800 ml Eisessig unter Zugabe von 3 ml HCl conc. 2 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde einmal aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 86 g 9,9'-Spirobifluoren als farblose Kristalle (82% Ausbeute).

Beispiel 2

2,2',7,7'-Tetraod-9,9'-spirobifluoren

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 3,16 g (10 mmol) 9,9'-Spirobifluoren, gelöst in 30 ml Chloroform, bei Raumtemperatur mit 5,8 g (22,8 mmol) Iod versetzt und anschließend 10,75 g (25 mmol) Bis-(trifluoracetoxy)-iodbenzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf ca. 400, unter Bildung eines hellen Niederschlags. Nach 1,5 h wurde das bereits ausgefallene Produkt abgesaugt, und mit Chloroform nachgewaschen und getrocknet. Die Chloroformlösungen werden vereinigt, und nacheinander mit gesättigter Natriumsulfatlösung, gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde eingeeengt und eine zweite Produktfraktion erhalten. Beide Produktfraktionen wurden vereinigt, in Aceton aufgeköcht und nach Abkühlung abgesaugt. Man erhielt 2,2',7,7'-Tetraod-9,9'-spirobifluoren als feinkristallines farblores Pulver mit 8,1 g in nahezu quantitativer Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.98 (d, J = 1,48 Hz, 4H, H-1,1',8,8'); 7.54 (dd, J = 7.88, 1.48 Hz, 4H, H-3,3',6,6'); 7.72 (d, J = 7.88 Hz, 4H, H-4,4',5,5').

Beispiel 3

2,2',7,7'-Tetrakis(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (Verbindung 2)

2,1 g (2,56 mmol) Tetraiodspirobifluoren wurden mit 2,25 g (13,3 mmol) Diphenylamin unter Zusatz von 2,76 g (20 mmol) Kaliumcarbonat, 635 mg (10 mmol) Kupferpulver und 208 mg (0,79 mmol) 18 - Krone-6 in 10 ml o-Dichlorbenzol unter Stickstoff 48 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung wurden die anorganischen Bestandteile abfiltriert und mit warmem Dichlorbenzol nachgewaschen. Das Dichlorbenzol wurde durch Vakuumdestillation (100 mbar, 135-140°C) entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst, über eine kurze Kieselgelsäule abfiltriert und eingeeengt. Zur Reinigung wurde erst aus Chloroform/Aceton und anschließend aus Chloroform/Diethylether unter Zusatz von 2 Tropfen Hydrazinhydrat umkristallisiert. Man isolierte mit 56% Ausbeute 1,4 g 2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamin)-9,9'-spirobifluoren in Form sehr feiner, gelblich-weißer Kristallnadeln.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.69 (d, J = 1,83 Hz, 4H, H-1,1',8,8'); 6.92 (dd, J = 8.18, 1.99 Hz, 4H, H-3,3',6,6'); 6.98 (m, 24 H); 7.20 (m, 16 H); 7.45 (d, J = 8.18 Hz, 4H, H-4,4',5,5').

Beispiel 4

N,N,N',N',N'',N''',N''''-Octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-Spirobifluoren-2,2',7,7'-tetramin

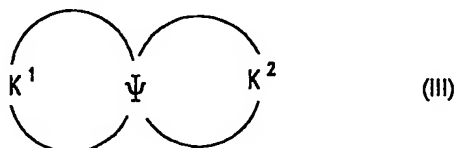
Die zur obigen Vorschrift analoge Umsetzung von Tetraiodspirobifluoren mit 4,4'-Dimethoxydiphenylamin lieferte mit

vergleichbarer Ausbeute N,N,N',N'',N''',N'''-Octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-Spirobifluoren-2,2',7,7'-tetramin als gelblich gefärbtes Kristallpulver.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 3.76 (s, 24 H, OCH₃); 6.54 (d, J = 1.99 Hz, 4 H, H-1,1',8,8'); 6.75 (dm, J = 9.07 Hz, 16 H); 6.79 (dd, J = 8.18, 1.99 Hz, 4 H, H-3,3',6,6'); 6.90 (dm, J = 9.07 Hz, 16 H); 7.35 (d, J = 8.18 Hz, 4 H, H-4,4',5,5').

Patentansprüche

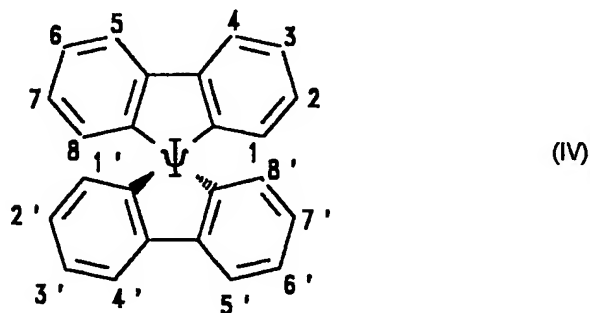
1. Vorrichtung zur Detektion elektromagnetischer Strahlung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorrichtung
 - (i) eine photoaktive Schicht aus einem Halbleiter mit einer Bandlücke über 2,5 eV,
 - (ii) einen Farbstoff, der auf den Halbleiter aufgebracht wird, und
 - (iii) eine Ladungstransportschicht, die ein Lochleitermaterial enthält, wobei das Lochleitermaterial vorzugsweise fest und amorph ist,
 aufweist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter eine Bandlücke größer als 3 eV aufweist.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterschicht eine Rauigkeit von > 1, bevorzugterweise von > 10, besonders bevorzugterweise von > 100, aufweist.
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbleiter ein Metalloxid ist, insbesondere ein solches, das Titanoxid enthält.
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die dynamische Bandbreite durch unterschiedliche Beschaltung, insbesondere durch Messung der Photospannung, angepaßt wird.
6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff eine Phosphonat- oder Carboxygruppe aufweist.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein Metallkomplex ist.
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff ein Komplex von Ru, Rh oder Os ist.
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff mindestens ein Oligopyridyl-Ligand enthält.
10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zu detektierende Signal durch Chemilumineszenz, Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zustande kommt.
11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lochleitermaterial eine oder mehrere Spiroverbindungen der Formel (III)



verwendet werden,

wobei Ψ die folgenden Bedeutungen haben kann: C, Si, Ge oder Sn, vorzugsweise C, Si, Ge, besonders bevorzugt C, Si und insbesondere C; und wobei K¹ und K² unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten.

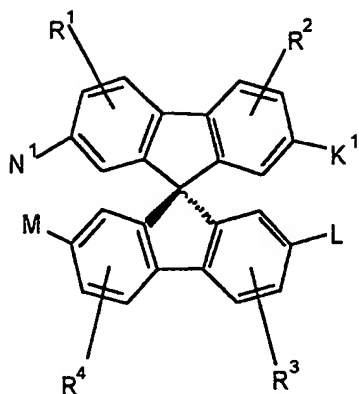
12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Lochleitermaterial ein oder mehrere 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (IV)



verwendet werden,

wobei Ψ die in Anspruch 11 angegebenen Bedeutungen hat und die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können, verwendet werden.

13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er als Lochleitermaterial ein oder mehrere 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (I) enthält:



(I)

wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

K¹, L, M, N¹, R¹, R², R³, R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten

a) Wasserstoff, -NO₂, -CN, -F oder -Cl,

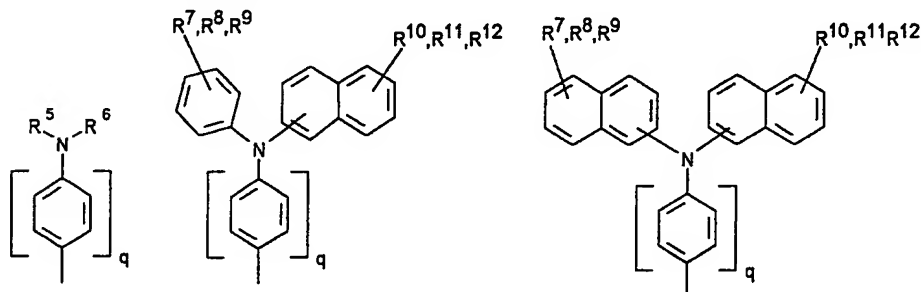
b) einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, NR⁵ oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder

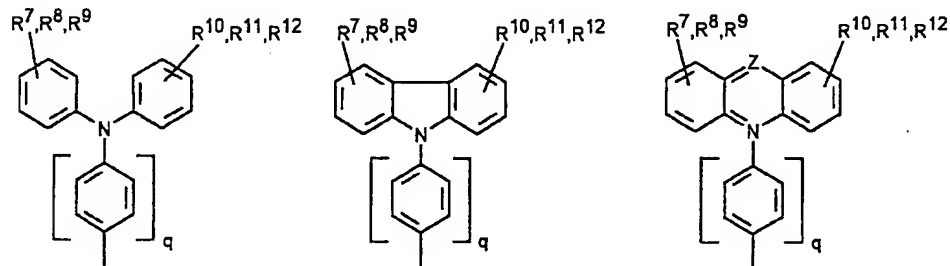
b2) eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder

c) eine der folgenden Gruppen:



mit q = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6



mit q = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

5

10

15

20

25

30

35

40

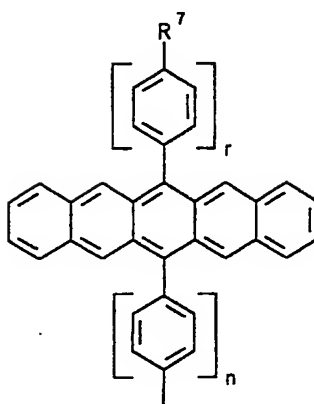
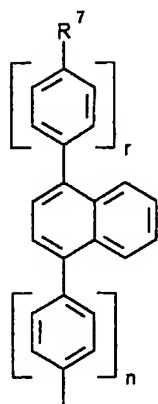
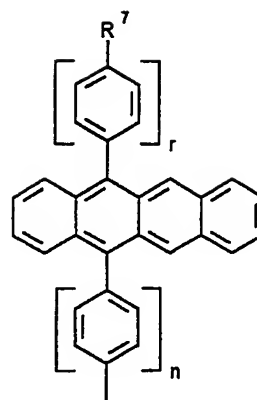
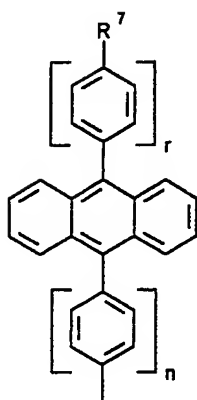
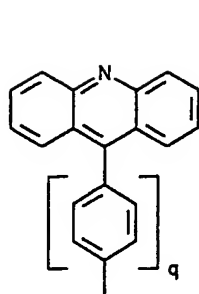
45

50

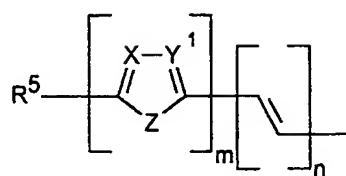
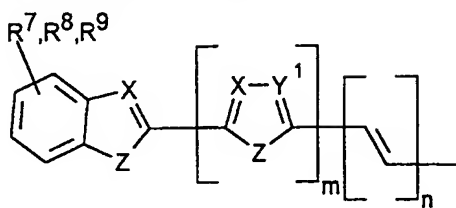
55

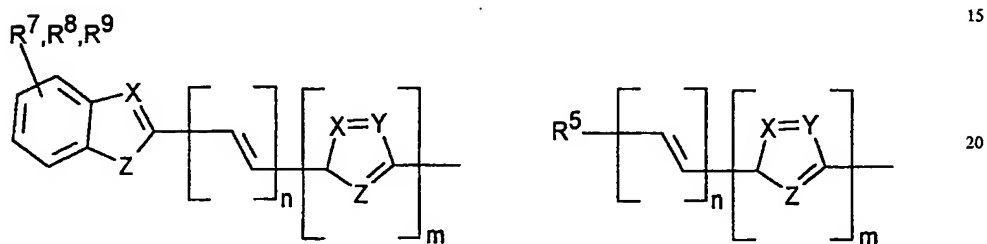
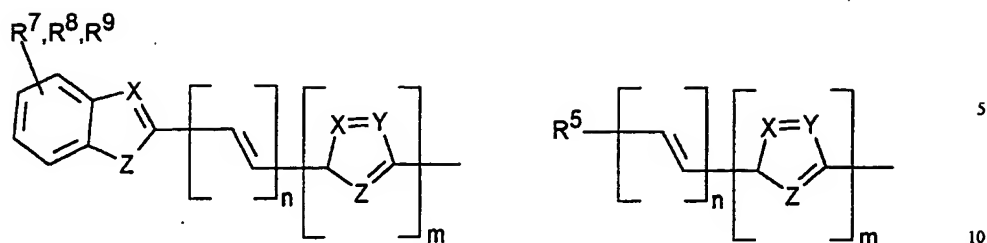
60

65



oder
d) eine der folgenden Gruppen:





mit der Maßgabe, daß mindestens einer, vorzugsweise mindestens zwei, der Reste K^1 , L, M, N^1 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 eine der unter c) aufgeführten Gruppen ist;

X, Y^1 sind unabhängig voneinander $=CR^7$ - oder $=N$ -;

Z ist -O-, -S-, -NR⁵-, -CRR-, -CR=CR- oder -CR=N-;

R^5 , R^6 sind unabhängig voneinander

a) Wasserstoff

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht an Stickstoff gebundene CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH₃)₂ ersetzt sein können und/oder

b2) eine oder mehrere CHH_2 -Gruppen durch -CH=CH-, $-C \equiv C$ -, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder

b4) R^5 und R^6 zusammen auch einen Ring bilden können;

c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl;

R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} sind unabhängig voneinander

a) Wasserstoff, -CN, -F, -NO₂ oder -Cl

b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei

b1) eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -NR⁵- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können und/oder

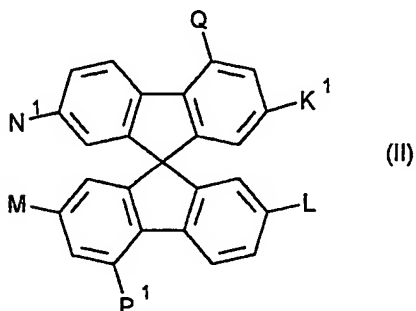
b2) eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch -CH=CH-, $-C \equiv C$ -, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können;

c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl,

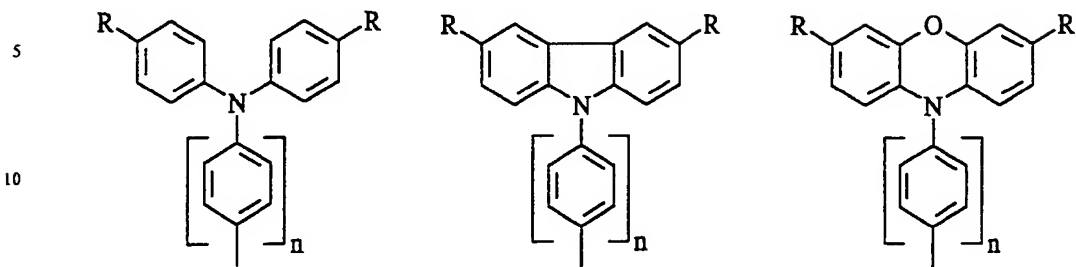
m, n, p, q, r sind unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 0 bis 6, vorzugsweise 0, 1, 2, 3 oder 4, besonders bevorzugt 0, 1, 2 oder 3.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung als Lochleitermaterial ein oder mehrere 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (II) enthält:

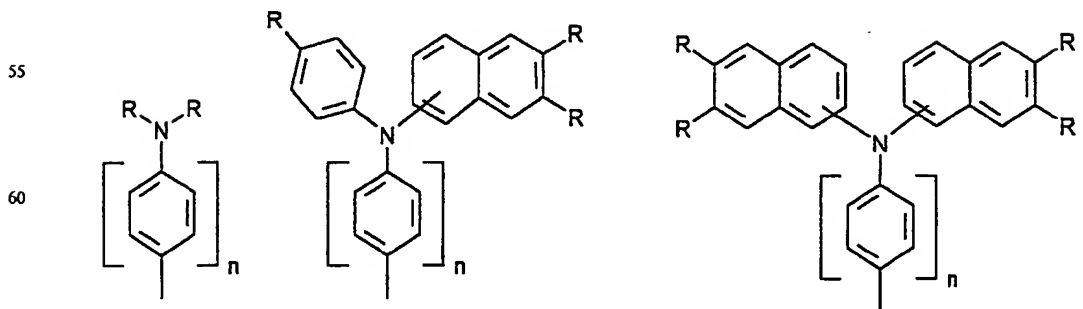
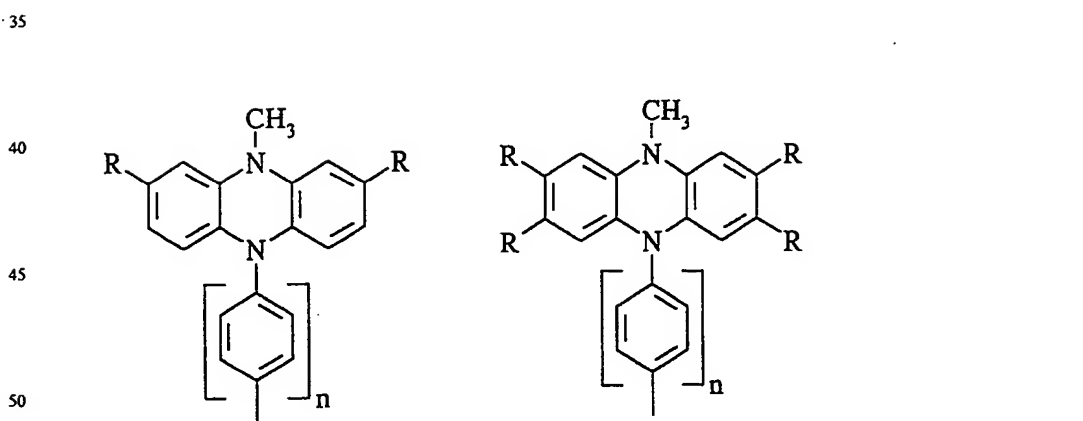
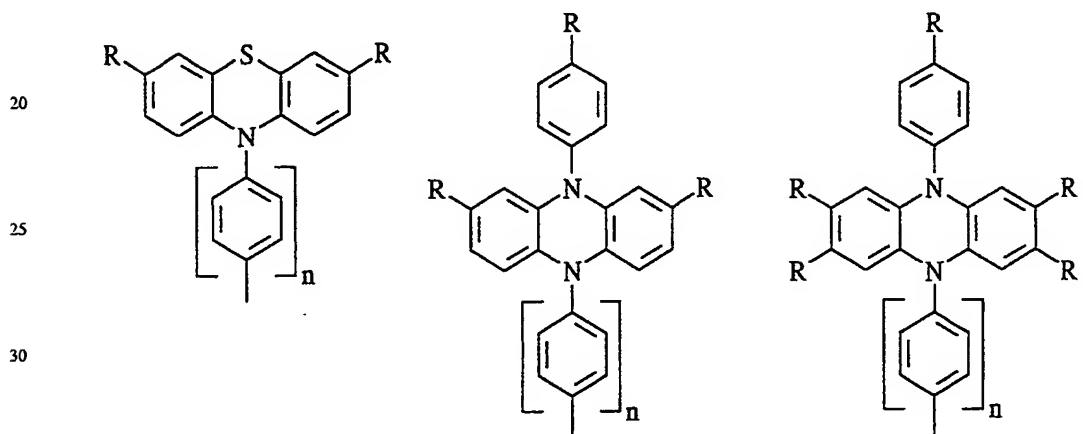


wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

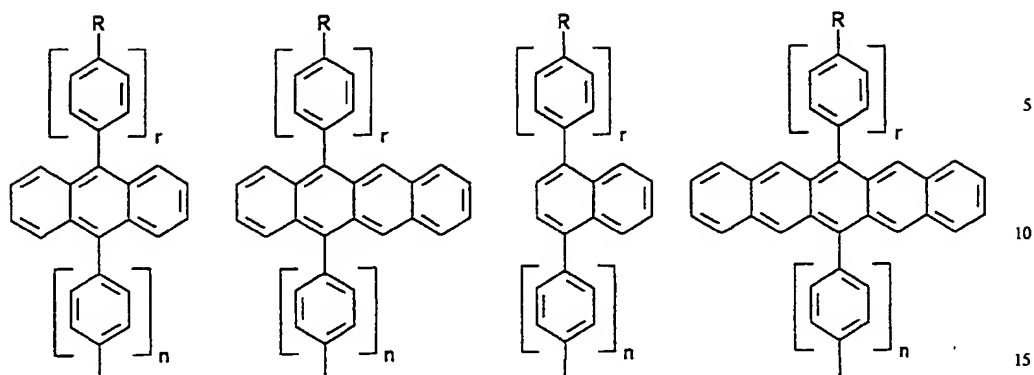
II.a) $K^1 = L = M = N^1$ und ist aus der Gruppe:



15 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



65 $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6

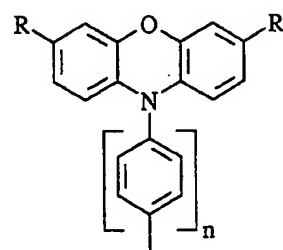
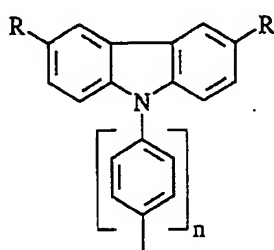
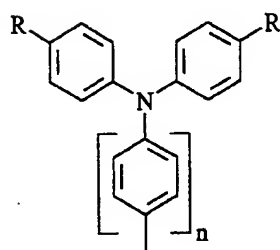
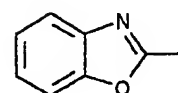
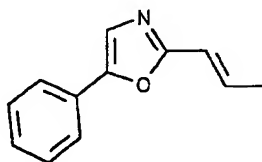
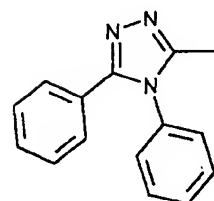
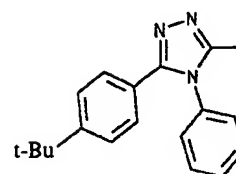
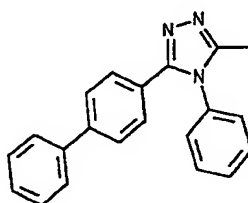
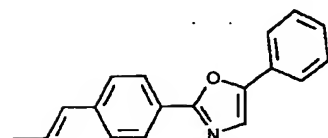
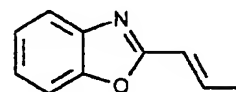
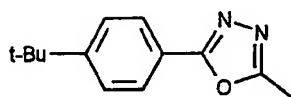
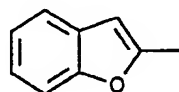
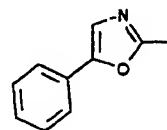
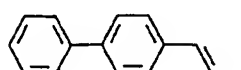
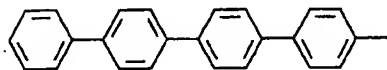
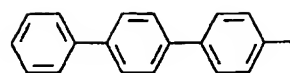
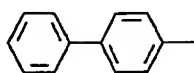
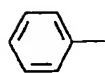


R gleich oder verschieden H, Alkyl, -O-Alkyl, -S-Alkyl, mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl, -CN, -NR₂, wobei O-Alkyl/Aryl, -S-Alkyl/Aryl, -CN, -NR₂ nicht an Stickstoff gebunden sein darf;

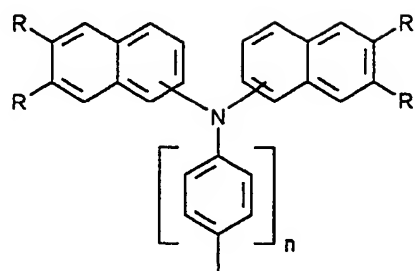
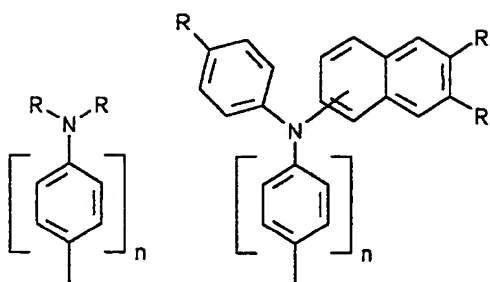
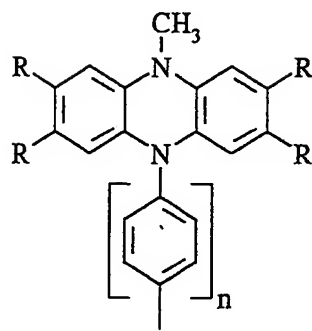
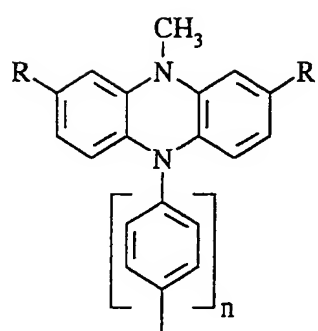
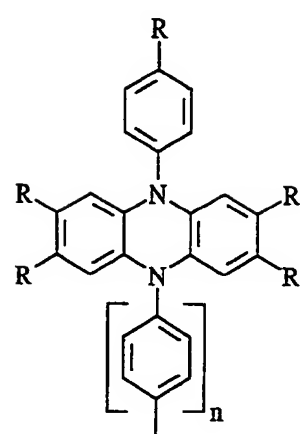
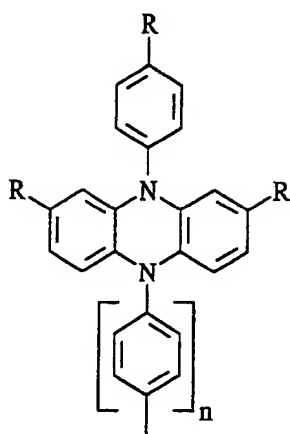
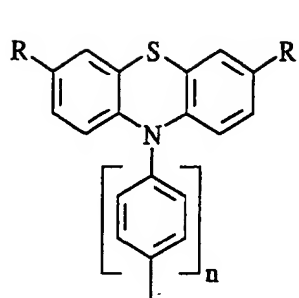
n ist eine ganze Zahl von 0 bis 4

und Q, P¹ sind unabhängig voneinander aus der Gruppe

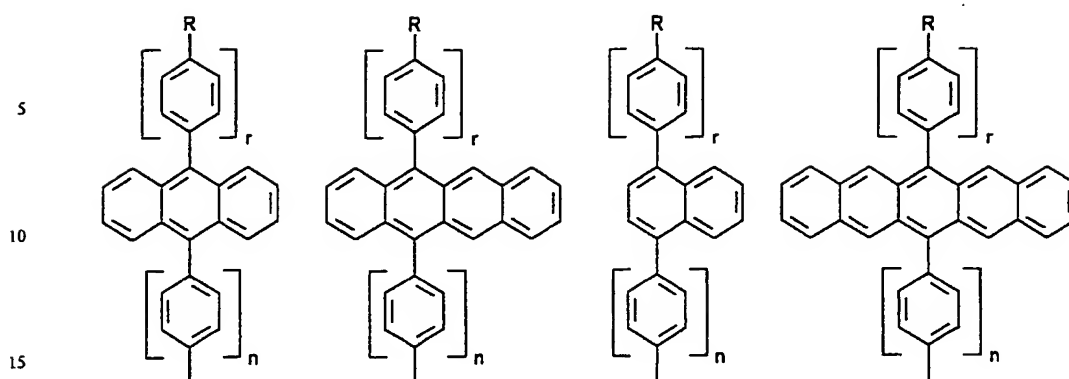
H, COOR, CH₂OR,



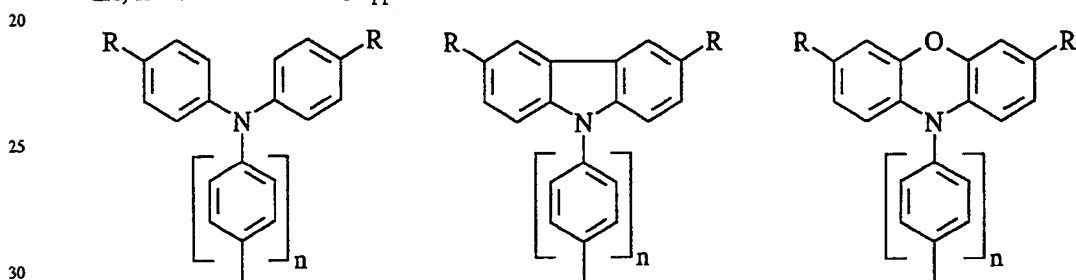
n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6



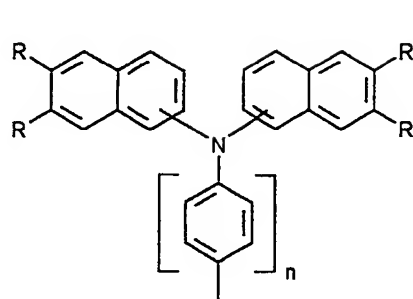
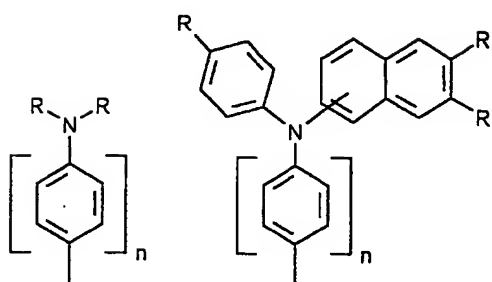
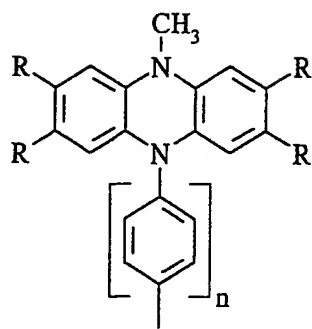
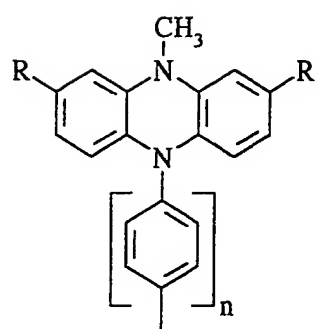
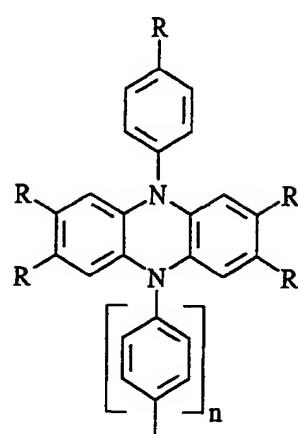
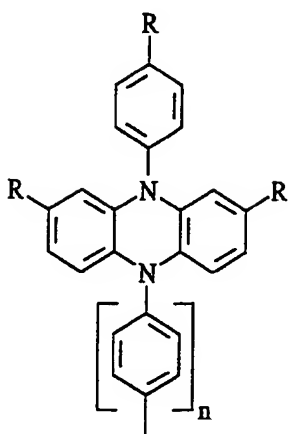
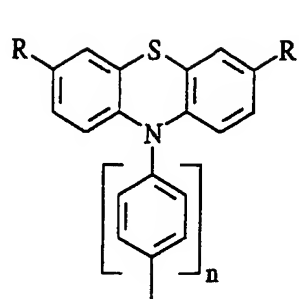
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



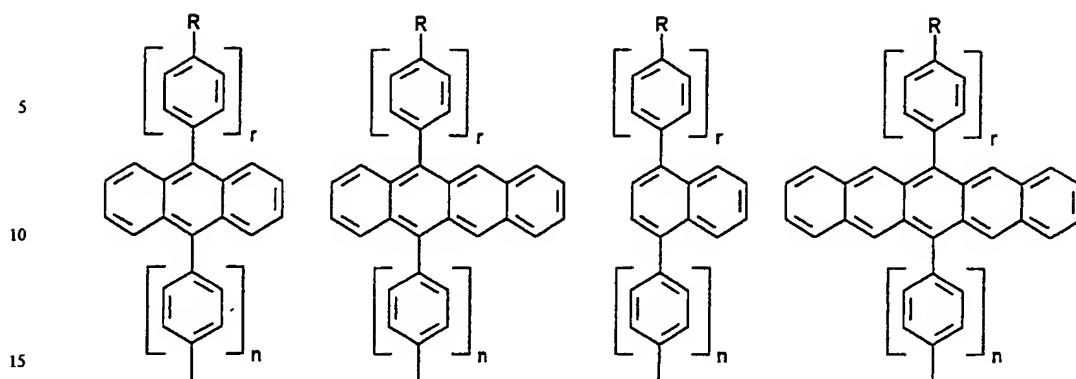
wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben;
 II.b) $K^1 = N^1$ und ist aus der Gruppe



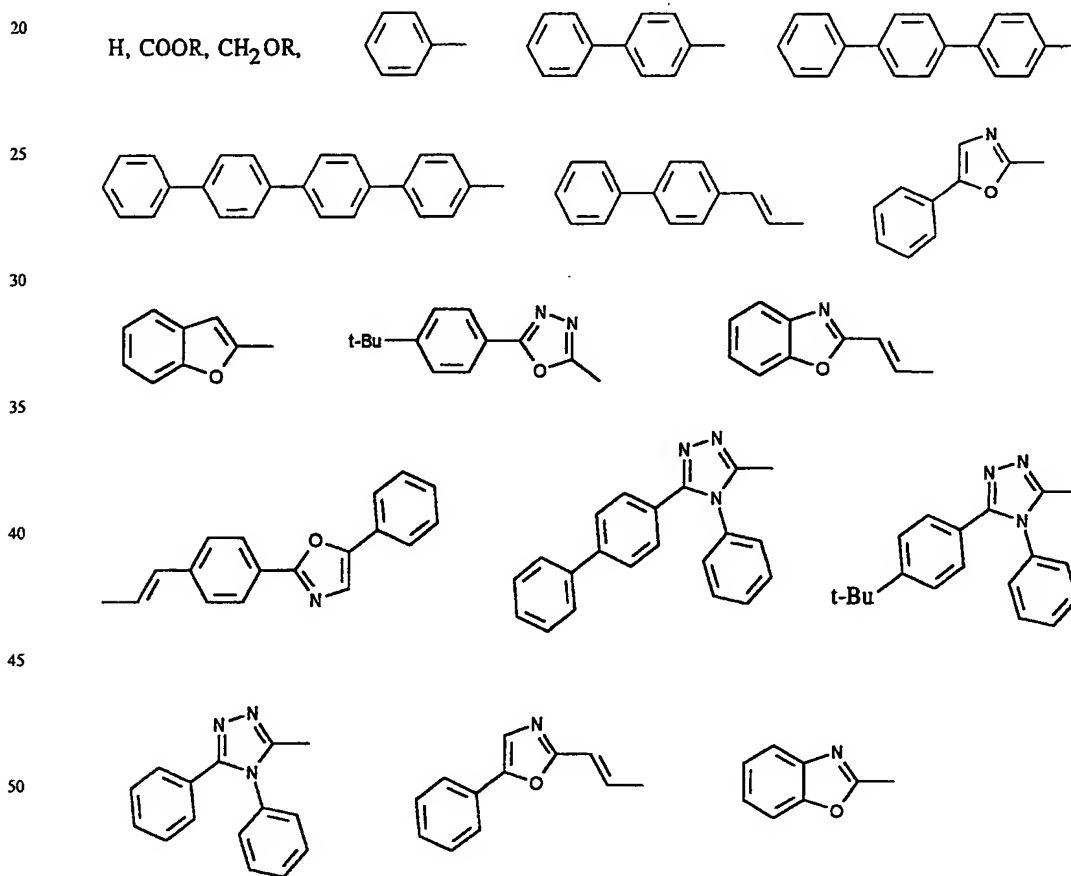
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



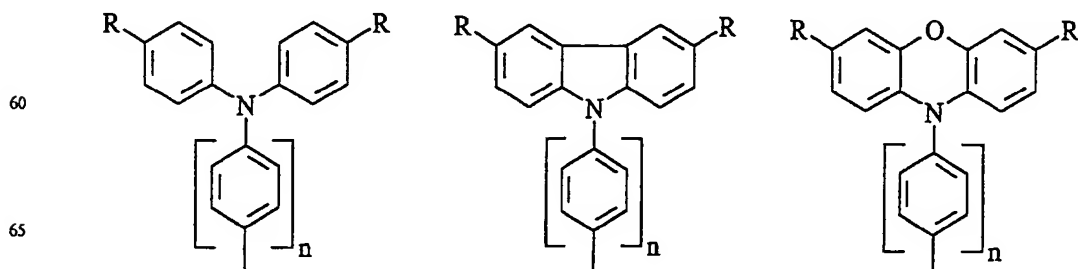
$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



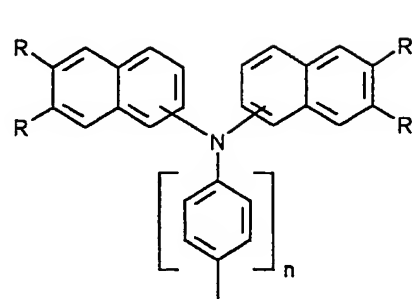
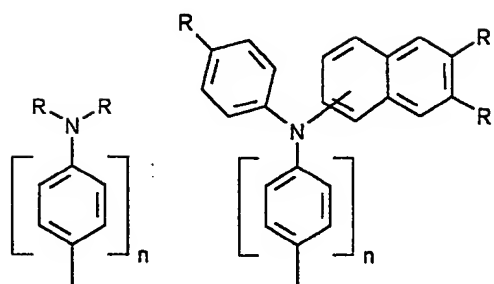
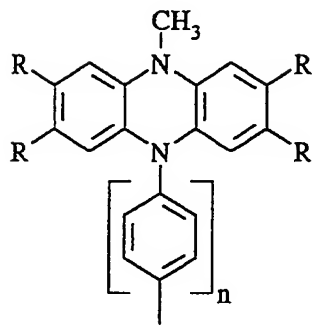
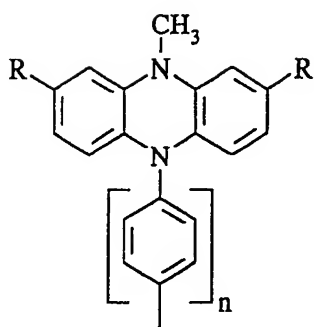
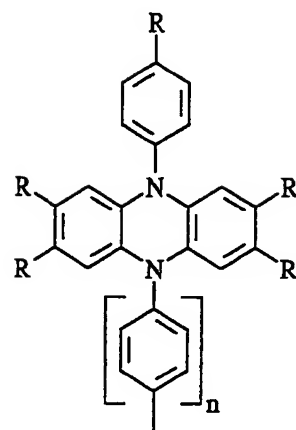
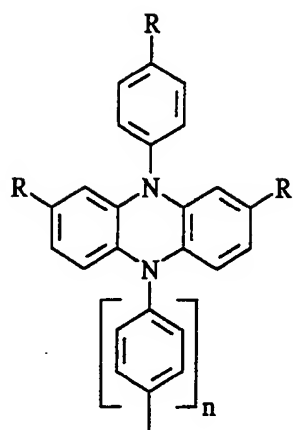
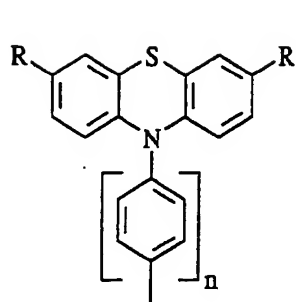
L = M und ist aus der Gruppe



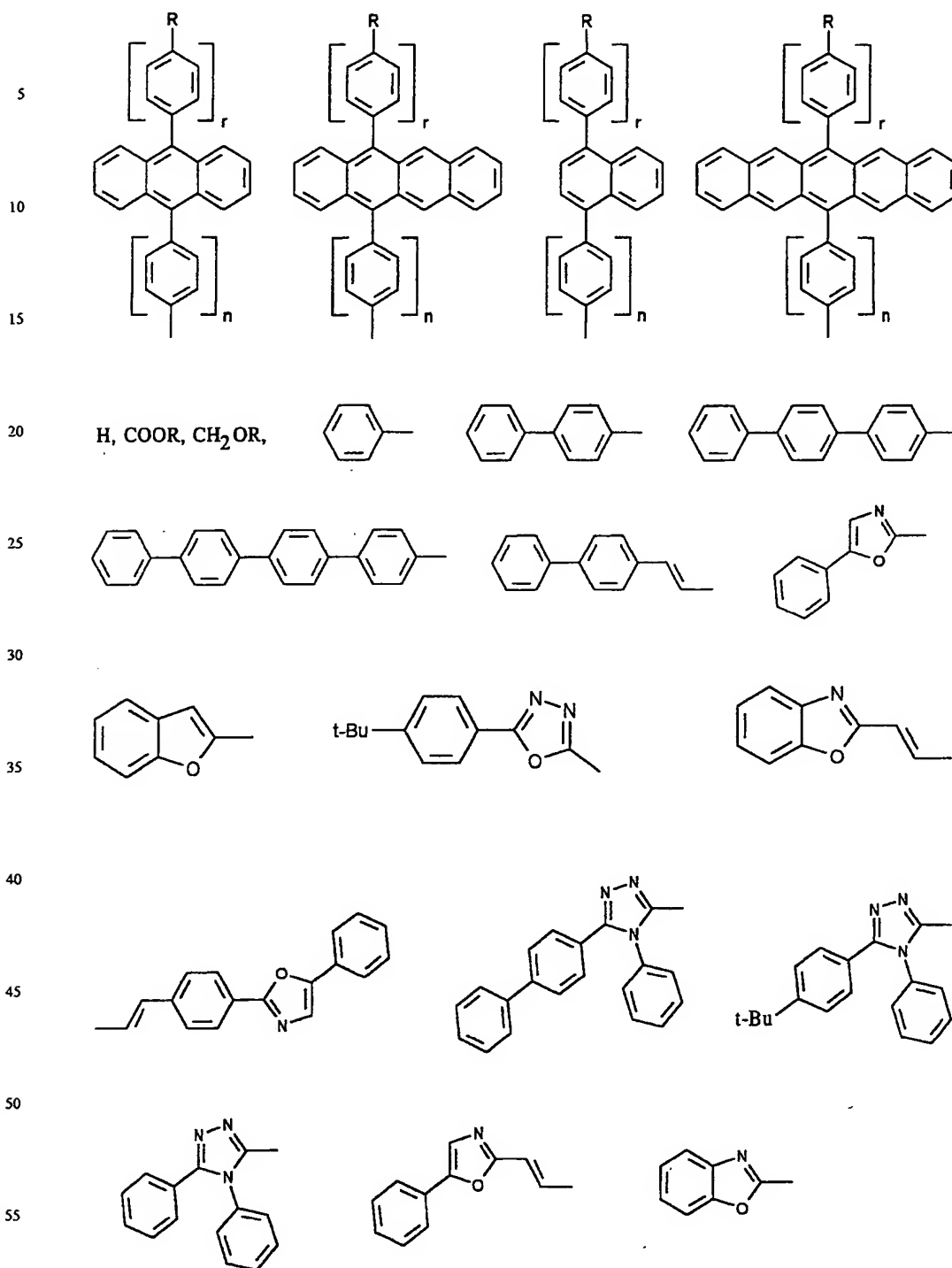
55 und Q, P¹ sind unabhängig voneinander aus der Gruppe



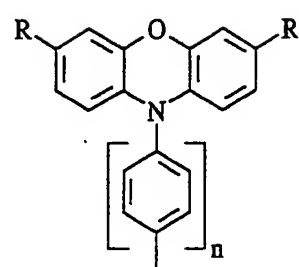
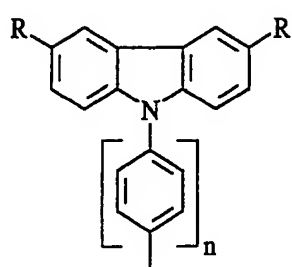
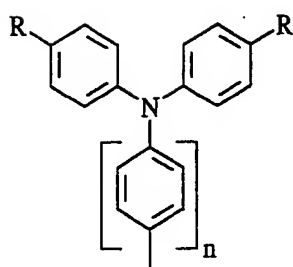
n = 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6



$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



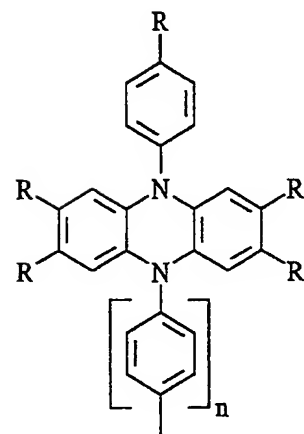
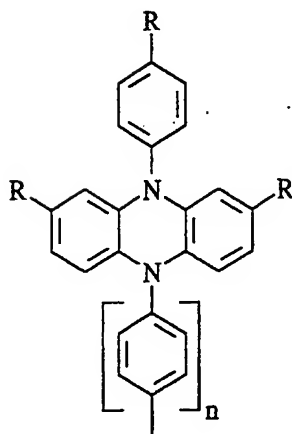
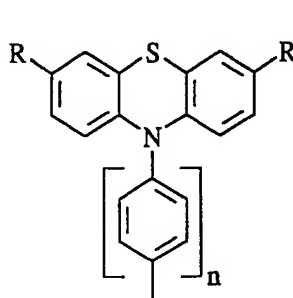
wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 IIc) K¹ = M und ist aus der Gruppe



5

10

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6

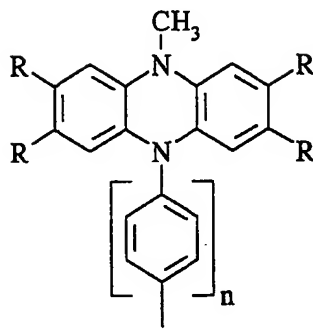
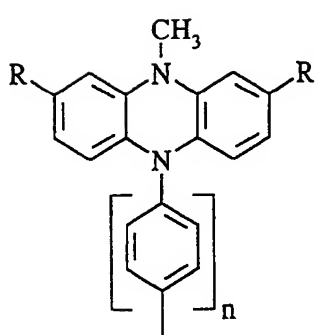


15

20

25

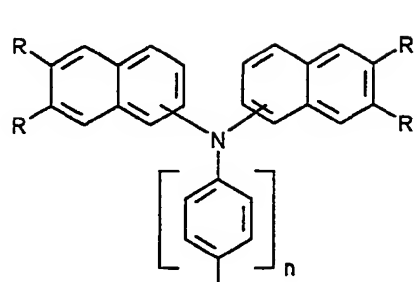
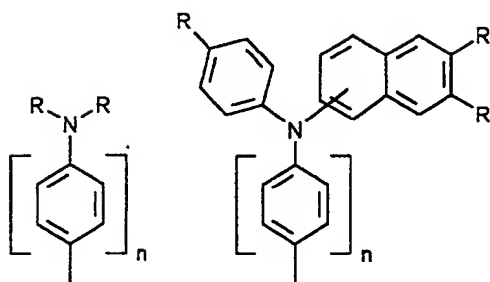
30



35

40

45



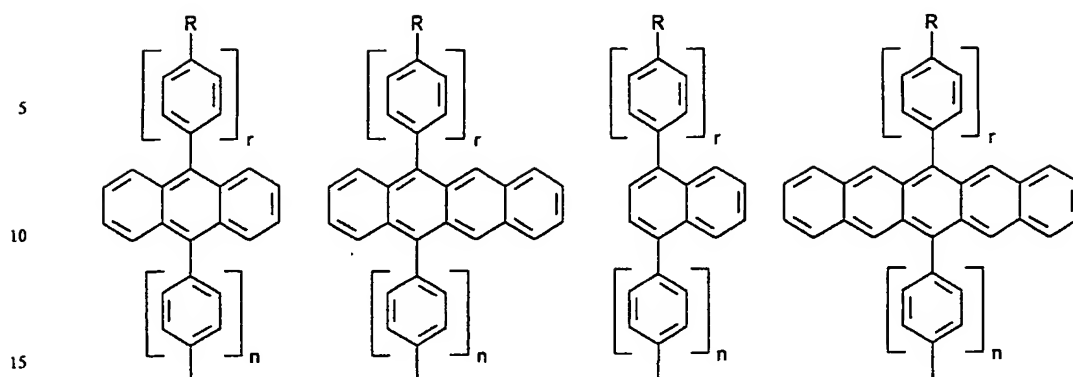
50

55

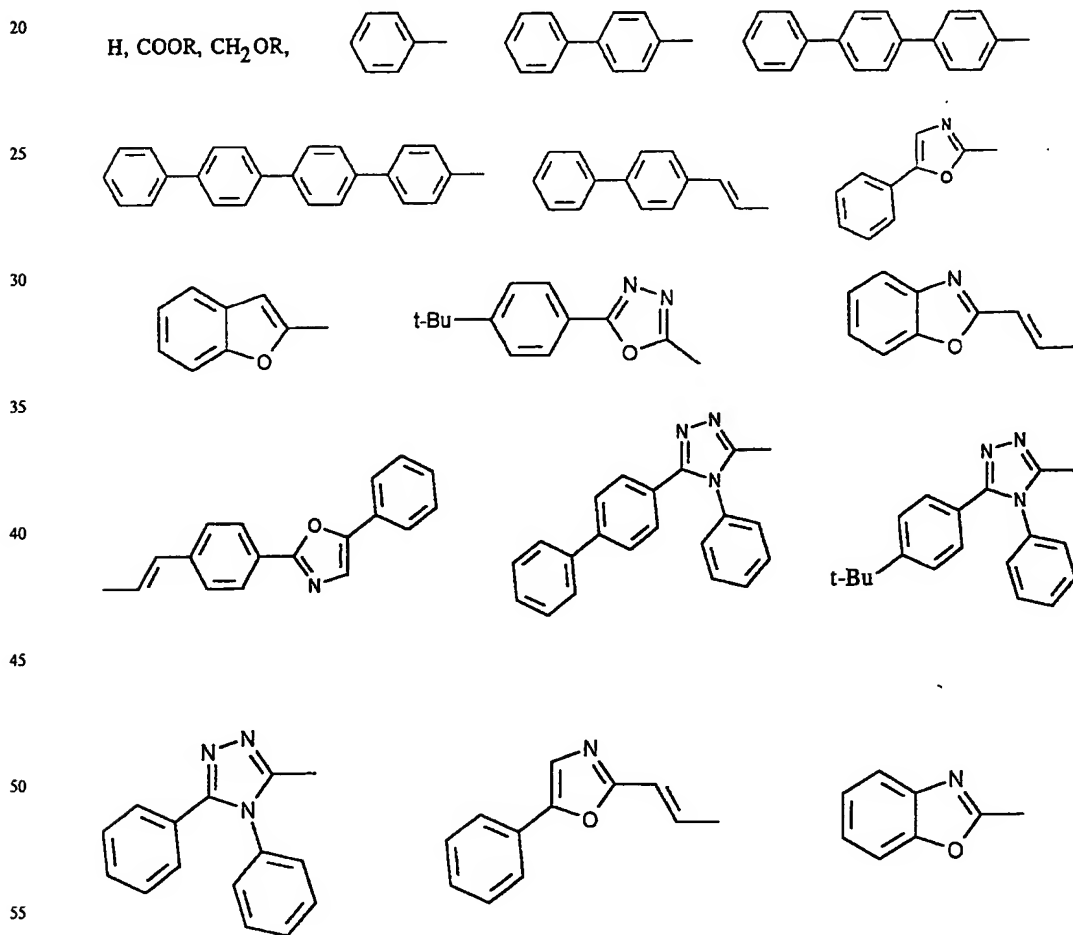
60

$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6

65



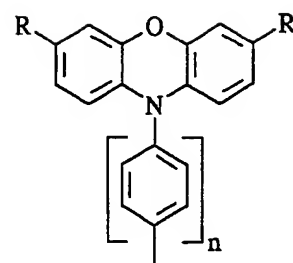
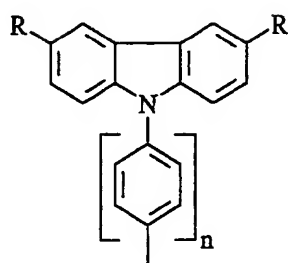
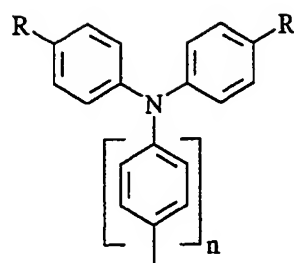
und $M = N^1$ ist und aus der Gruppe



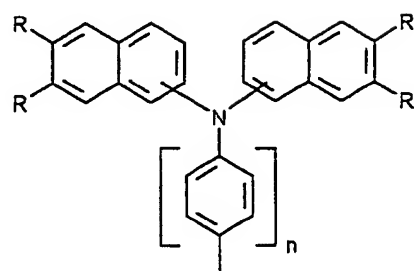
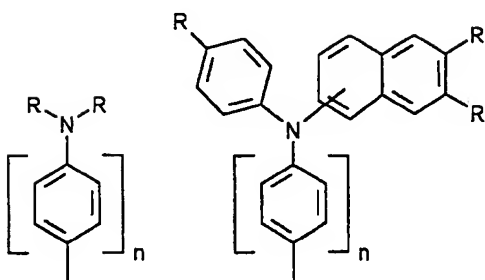
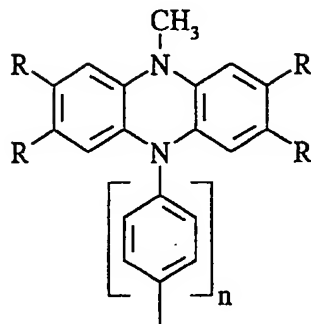
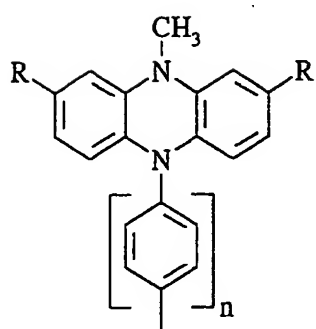
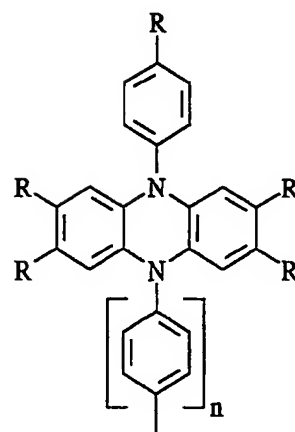
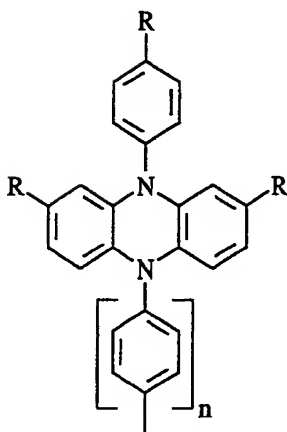
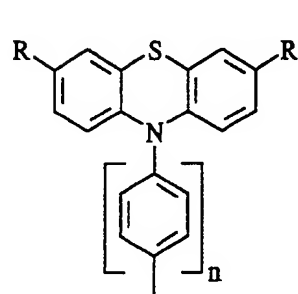
und Q, P^1 sind unabhängig voneinander aus der Gruppe

60

65



$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



$n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ oder 6



20. Analysesystem nach Anspruch 19, wobei die Detektion über Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Absorptionsände-

rung, Szintillation (Radioaktivität) oder Chemilumineszenz erfolgt, also über Marker oder Katalysatoren, die die Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Absorptionsänderung, Szintillation oder Chemilumineszenz hervorrufen.

21. Analysesystem nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle aus einem Elektrolumineszenz-Bauelement besteht oder dieses enthält, vorzugsweise ein Elektrolumineszenz-Bauelement, das organische insbesondere polymere, Verbindungen als Leuchtmittel enthält.

22. Analysesystem nach einem der Ansprüche 19 bis 21, das auf strukturierten Rastern von Positionen beruht, die eine synchrone Analyse verschiedener Substanzen oder Substanz-Konzentrationen oder Bedingungen (z. B. Wärme, Druck, pH, Redoxpotential) zuläßt.

23. Analysesystem nach Anspruch 22, wobei das Raster ein kombinatorisches Bindungsraster, insbesondere ein Antigen- oder Allergen-Array, insbesondere ein EUSA-Array, ganz besonders bevorzugt ein Gensonden-Array, ist.

24. Analysesystem nach einem der Ansprüche 19 bis 23, wobei das Analysesystem eine handlich integrierte Datenausgabe oder einen Anschluß für einen Personal-Computer aufweist.

25. Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem leitfähigen festen Träger

- a) eine Halbleiterschicht, vorzugsweise in nanokristalliner Form, beispielsweise durch CVD oder Druckverfahren, aufbringt,
- b) daraufhin eine Monolage eines Sensibilisator-Farbstoffs, z. B. durch Tauchen oder Strahldruck, aufbringt,
- c) darauf eine Transportschicht, enthaltend ein Lochleitmaterial, aufbringt,
- d) darauf eine Gegenelektrode aufbringt und auf diese gegebenenfalls
- e) eine isolierende Schicht aufbringt.

Hierzu 11 Seite(n) Zeichnungen

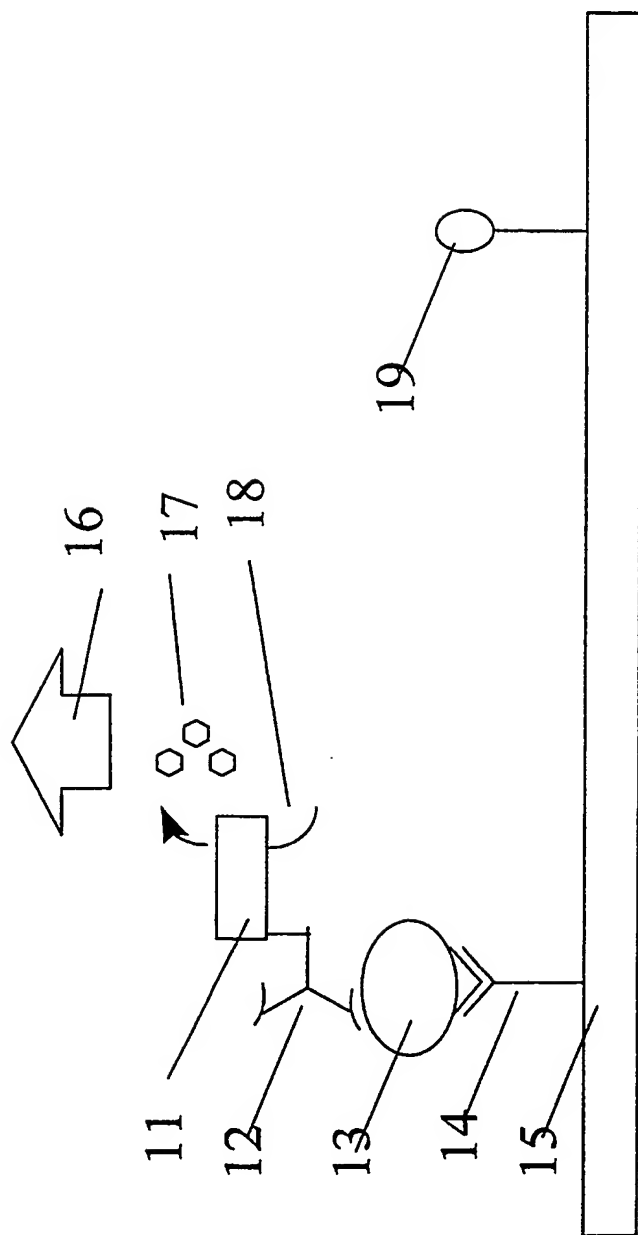


Abb. 1

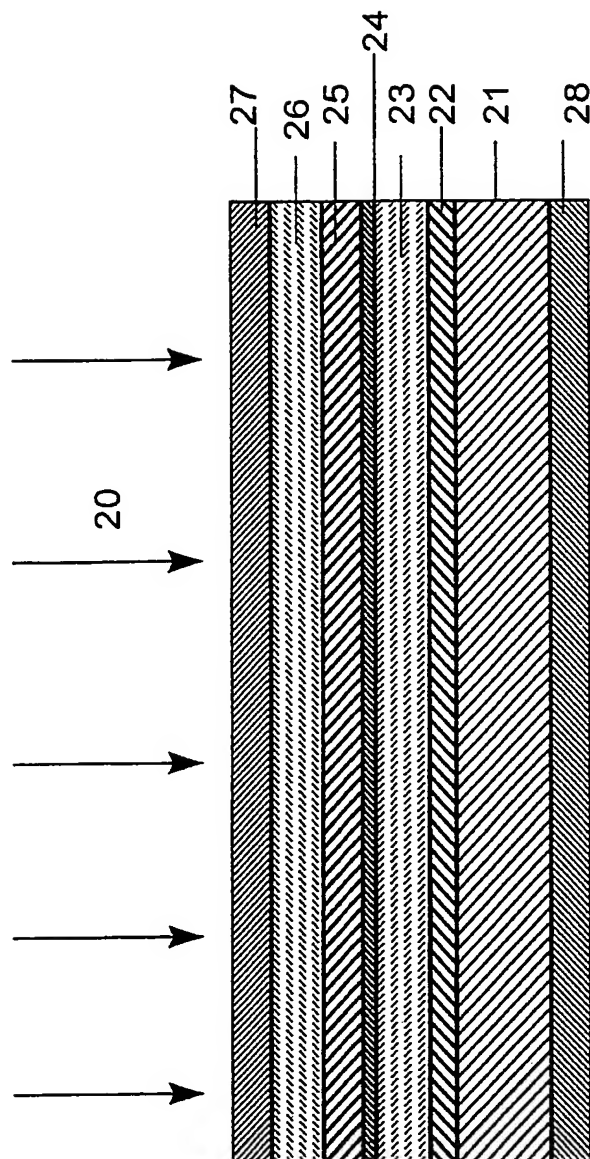


Abb. 2

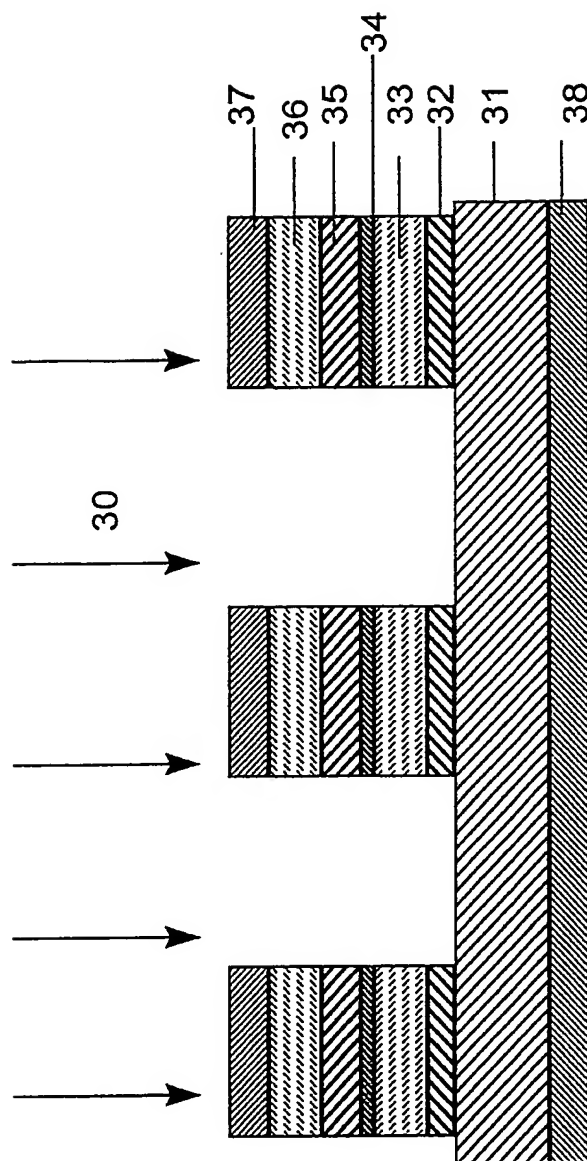


Abb. 3

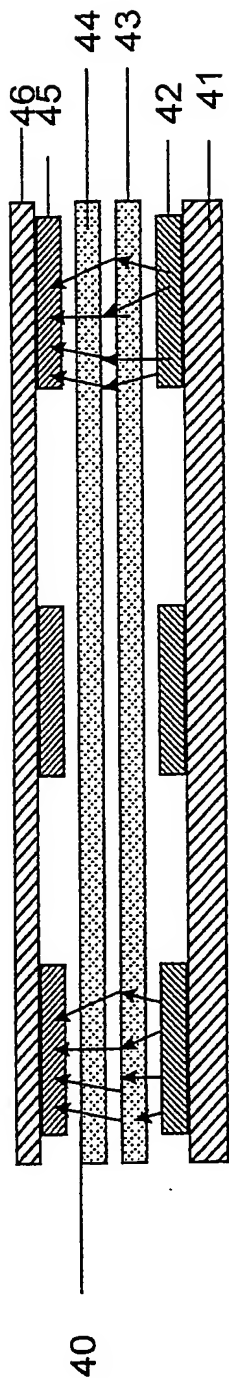


Abb. 4

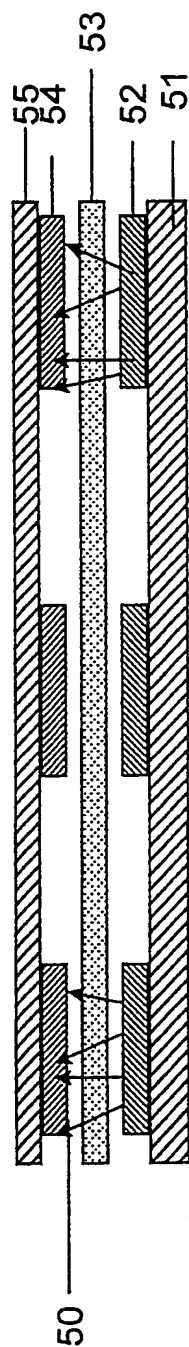


Abb. 5

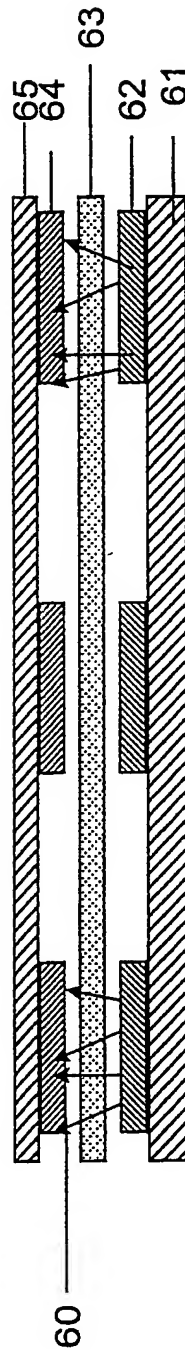


Abb. 6

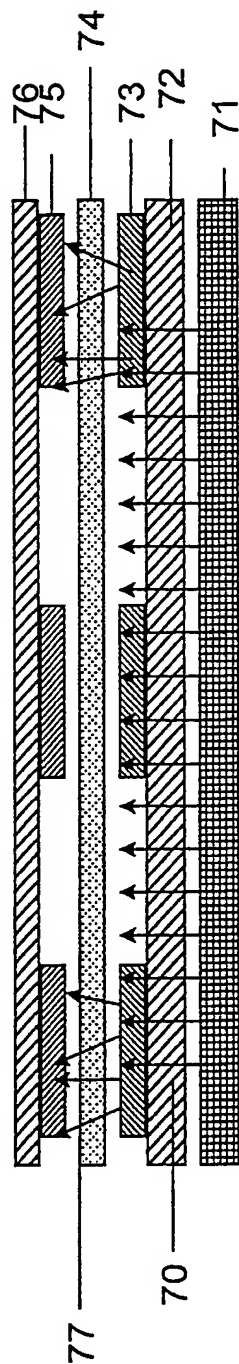


Abb. 7

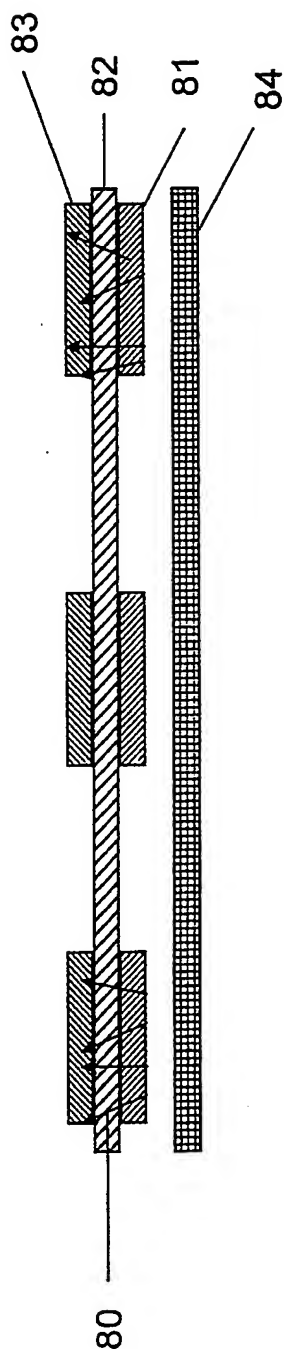


Abb. 8

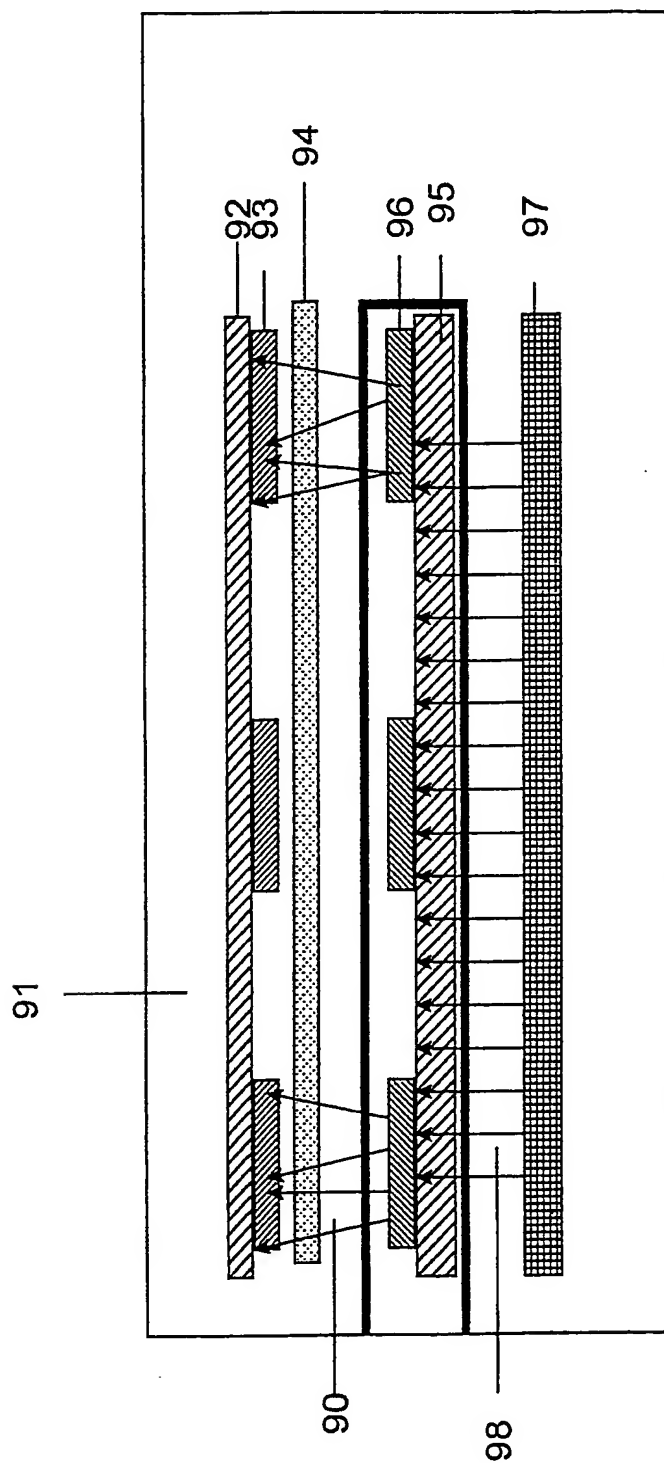


Abb. 9

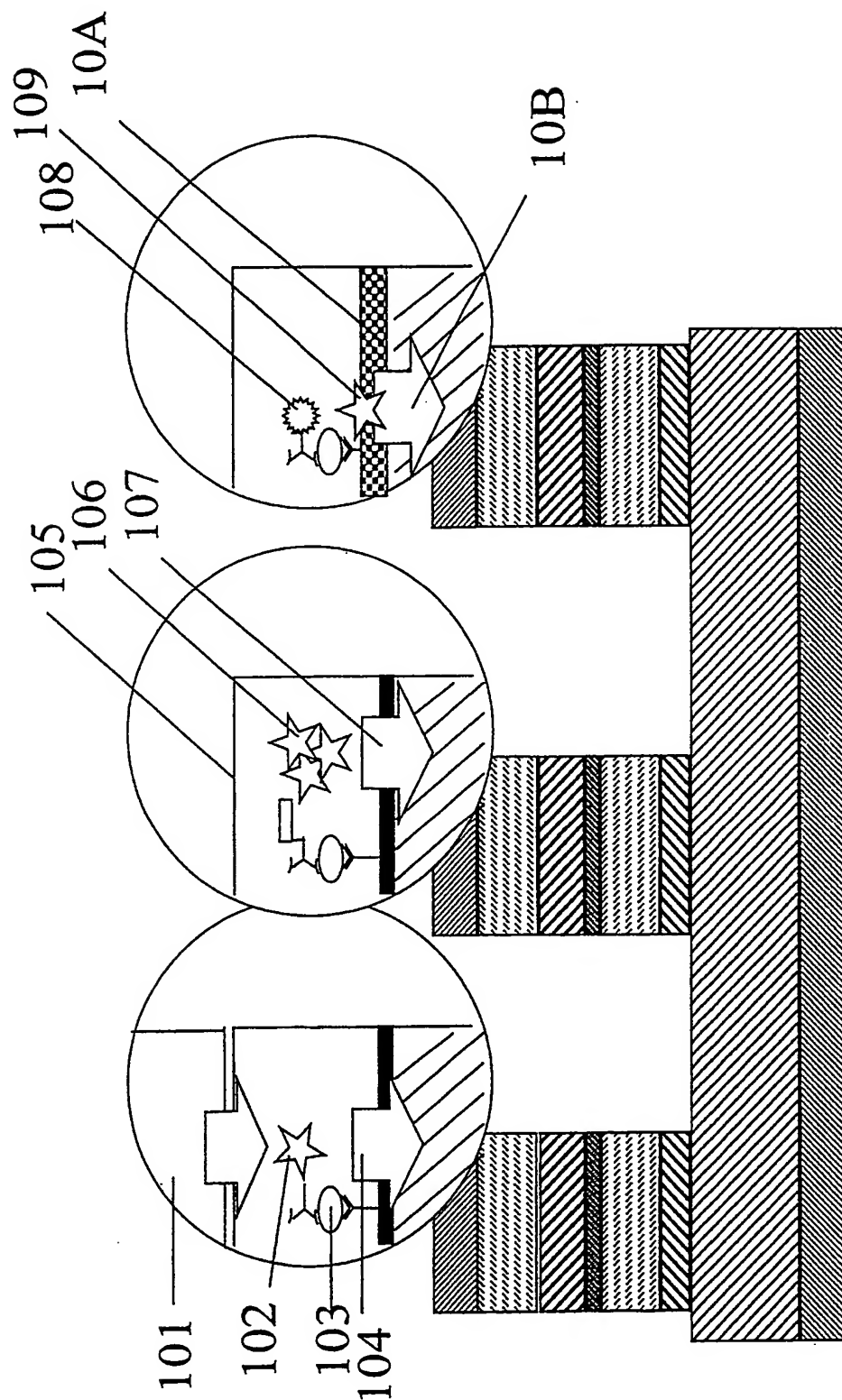


Abb. 10.

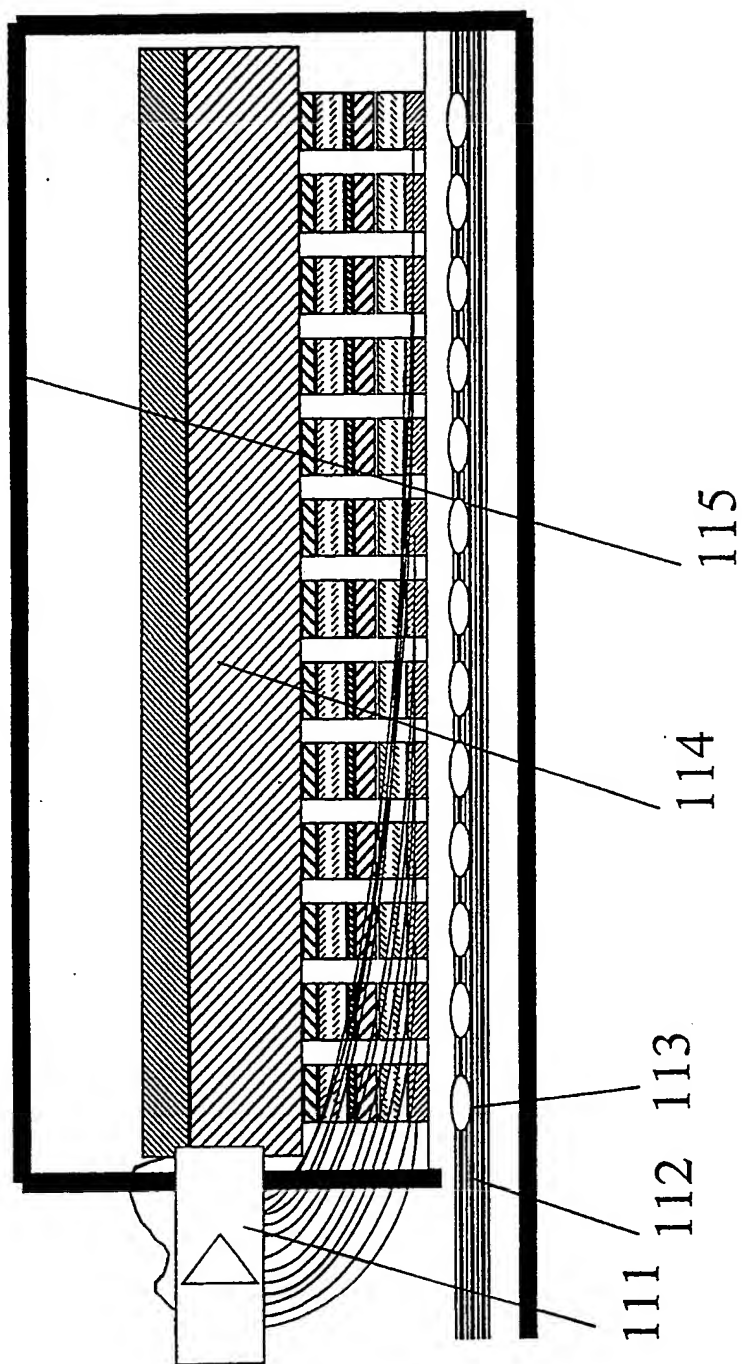


Abb. 11